



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS Y
MAGNÉTICAS DE PEROVSKITAS NANOESTRUCTURADAS DE YFeO_3 Y DE
 YMnO_3 OBTENIDAS POR MECANOSÍNTESIS.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q.I. SAÚL IVÁN GARCÍA ROSALES

DRA. AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA, ICAT

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio comparativo de las propiedades espectroscópicas y magnéticas de perovskitas nanoestructuradas de YFeO_3 y de YMnO_3 obtenidas por mecano-síntesis.

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

I.Q.I Saúl Iván García Rosales

Tutora: Dra. América R. Vázquez Olmos



Ciudad de México,

2020

Jurado asignado:

Presidente	Dra. Verónica García Montalvo.
Primer Vocal	Dra. María Elena Sánchez Vergara.
Segundo Vocal	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado.
Tercer Vocal	Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre.
Secretario	Dr. Diego Solís Ibarra.

Lugar en donde se desarrolló la tesis

- Laboratorio de Sistemas Híbridos y Nanoespectroscopia del ICAT-UNAM.
- Laboratorio de materiales avanzados del Centro de Innovación Tecnológica (CENIT) de la Universidad Anáhuac México, campus Norte.

Asesora del tema →

Dra. América R. Vázquez Olmos.

Sustentante →

I.Q.I. Saúl Iván García Rosales.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca que me otorgo durante en desarrollo de mis estudios de maestría (CUV 808186).

A los integrantes de mi jurado, Dra. Verónica García Montalvo, Dra. María Elena Sánchez Vergara, Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre y Dr. Diego Solís Ibarra quienes dedicaron su tiempo para leer esta tesis y realizar los comentarios para mejorar el resultado final.

Al Laboratorio de Caracterización espectroscópica, LUCE ICAT UNAM, por la caracterización de las muestras mediante técnicas IR y Raman.

Agradezco a la Dra. América Vásquez Olmos, por su amistad, comprensión, apoyo durante la realización y dirección de esta tesis y principalmente por enseñarme que en los momentos más difíciles de la vida, siempre existe una solución.

Se agradece a la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio (FES- Cuatitlán) y al M.C Marcos Tapia Montalvo por la facilidad con el equipo de difracción de rayos X.

Se agradece al Dr. Roberto Sato Berrú (ICAT – UNAM), por su apoyo en la obtención de los espectros Raman y al Dr. José Ocotlán Flores Flores (ICAT – UNAM), por su tiempo de capacitación en el equipo de espectroscopia Infrarroja.

Se agradece a la Dra. María Elena Sánchez Vergara (Directora del Centro de Innovación Tecnológica – CENIT - Universidad Anáhuac) por su ayuda, tiempo y las facilidades en los equipos de amperímetría, equipo de *spin-coating* y simulador solar.

Se agradece a la Dra. Yara C. Almanza Arjona (ICAT – UNAM), por la facilidad en la obtención de las imágenes en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

Se agradece a las personas que fueron de gran ayuda con su amistad. M.C. Karen Loreine Rincón Granados, M.C. Lan Jade Bernal Sánchez, Lic. Jesús Jair Barbier salinas, M.C. Alejandro Rubiales Martínez, M.C. Neyra Cabrera Quiñonez.

Finalmente agradezco a mis padres Abel García e Isabel Rosales. Con ellos me encuentro eternamente agradecido ya que su ayuda, comprensión y perseverancia fueron los factores más importantes en mi formación, no solo académica, si no personal.

Índice General.

Contenido

Introducción.	10
1.-Antecedentes.	12
1.1-Perovskita de óxido de hierro e itrio (YFeO_3).	14
1.2-Perovskita de óxido de manganeso e itrio (YMnO_3).	15
1.2.1-Sol-Gel.	20
1.2.2-Método Solvotermal.	21
1.2.3-Método coloidal.	22
1.2.4-Mecanosíntesis y activación mecánica.	23
2. Hipótesis.	27
3. Objetivos.	27
4.-Materiales y Métodos.	28
4.1-Reactivos.	28
4.2-Equipos utilizados para la caracterización de las nanopartículas y en el estudio de sus propiedades magnéticas y eléctricas.	28
4.3-Síntesis de nanopartículas.	29
4.3.1-Nanopartículas de YMnO_3	30
4.3.2-Nanopartículas de YFeO_3	31
4.4-Obtención de películas delgadas.	32
4.5-Obtención del dispositivo de NPs y PEDOT-PSS.	34
4.6-Evaluación del comportamiento eléctrico del dispositivo PEDOT-PSS@NPs.	34
4.7-Simulador cuántico QUESA.	37
5.-Resultados y Discusión.	38
5.1-Characterización de las NPs de YFeO_3	38
5.1.1-Difracción de rayos X en polvo de las NPs de YFeO_3	38
5.1.2-Characterización de las NPs de YFeO_3 por espectroscopia Infrarroja y Raman.	39
5.1.3-Characterización de las NPs de YFeO_3 por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-Visible.	42
5.1.4-Microscopía electrónica analítica de barrido (SEM-EDS) de las NPs de YFeO_3	45
5.1.5-Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las NPs de YFeO_3	46

5.2-Characterización de las NPs de YMnO_3	47
5.2.1-Difracción de rayos X en polvo de las NPs de YMnO_3	47
5.2.2-Characterización por espectroscopia Infrarroja y Raman de las NPs de YMnO_3	48
5.2.3-Characterización de las NPs de YMnO_3 por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-Visible.	50
5.2.4-Microscopia electrónica analítica de barrido (SEM-EDS) de las NPs de YMnO_3	52
5.2.5-Microscopia electrónica de transmisión (TEM) de las NPs de YMnO_3	52
5.3-Characterización magnética.	53
5.4-Evaluación del comportamiento eléctrico.	55
5.5.-Eficiencia cuántica de los dispositivos.	60
6.-Conclusiones.	61
7.-Bibliografía.....	63
Apéndice A. Fichas Cristalográficas.	68

Índice de figuras y tablas.

A-Figuras.

Figura 1. Representación de la estructura cristalina del YFeO_3 .	13
Figura 2. Representación de la estructura cristalina del YMnO_3 .	14
Figura 3. Esquema de las etapas del proceso Sol-Gel.	19
Figura 4. Etapas de la velocidad de reacción <i>vs</i> tiempo involucradas en la reacciones de mecano-síntesis.	22
Figura 5. Representación de las etapas durante el desarrollo de una reacción química.	23
Figura 6. Polvo formado por las NPs de YMnO_3 .	27
Figura 7. Polvo formado por las NPs de YFeO_3 .	29
Figura 8. Estructuras adoptadas por el PEDOT:PSS.	29
Figura 9. Etapas principales de la técnica de <i>spin-coating</i> .	30
Figura 10. Procedimiento empleado en la obtención de las películas.	31
Figura 11. Composición del dispositivo de heterounión dispersa de NPs y Polímero.	32
Figura 12. Esquema de medición utilizado para la caracterización de corriente <i>vs</i> voltaje.	33
Figura 13. Difractograma de las NPs de YFeO_3 .	34
Figura 14. Espectro Raman de las NPs de YFeO_3 .	37
Figura 15. Espectro de TF-IR de las NPs de YFeO_3 .	38
Figura 16. Espectro de absorción en la región UV-Vis de las NPs de YFeO_3 .	39
Figura 17. Transiciones ópticas posibles entre la banda de valencia y de conducción.	40
Figura 18. Gráfico de Tauc para las NPs de YFeO_3 .	41
Figura 19. Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por EDS de las NPs de YFeO_3 .	41
Figura 20. Micrografía representativa de las NPs de YFeO_3 .	42

Figura 21. Difractograma de las NPs de YMnO_343
Figura 22. Espectro Raman de las NPs de YMnO_345
Figura 23. Espectro TF-IR de las NPs de YMnO_345
Figura 24. Espectros de absorción en la región UV-Vis de las NPs de YMnO_3	46
Figura 25. Gráfico de Tauc para las NPs de YMnO_347
Figura 26. Espectro de dispersión de energía de las NPs de YMnO_348
Figura 27. Micrografía representativa de las NPs de YMnO_349
Figura 28. Curva de histéresis magnética de las NPs de YFeO_350
Figura 29. Curva de magnetización para las NPs de YMnO_351
Figura 30. Gráfico de J vs V formado por las NPs y el polímero PEDOT-PSS.....	33
Figura 31. Gráfico de J vs V formado por NPs de YMnO_3 y polímero PEDOT-PSS.	54
Figura 32. Gráfico de EQE vs longitud de onda para los dispositivo formados por NPs de YMnO_3 e YFeO_3	56
B-Tablas.	
Tabla 1. Métodos de síntesis y tipos de NPs de YMnO_3 y YFeO_317-16
Tabla 2. Valores correspondientes a corriente de corto circuito y voltaje de circuito abierto para los sistemas formados por NPs de YFeO_3 y YMnO_355

Abreviaturas y anglicismos.

- YFeO_3 Óxido de hierro e itrio.
- YMnO_3 Óxido de Manganese e itrio.
- XRD (X Ray Diffraction, por sus siglas en inglés) Difracción de rayos X.
- $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ Acetato de manganeso.
- NPs Nanopartículas.
- FTIR→(Fourier Transform Infrared, por sus siglas en ingles) Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier.
- HR-TEM (High-resolution transmission electron microscopy, por sus siglas en inglés) → Microscopia de transmisión electrónica de alta resolución.
- UV-Vis→Espectroscopia Ultravioleta-Visible.
- SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray spectroscopy, por sus siglas en inglés) → Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS.
- ITO. (Indium Tin Oxide, por sus siglas en inglés) Óxido de indio dopado con estaño.
- PEDOT-PSS. Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato).
- Voc. Voltaje de circuito abierto
- Isc. Corriente de cortocircuito.

Introducción.

En este trabajo se presenta la obtención por mecano-síntesis de nanopartículas (NPs) de ortoferrita de hierro (YFeO_3) y de manganita de itrio (YMnO_3), con diámetros de cristalita promedio de 64 nm y 42 nm, respectivamente. Las NPs fueron caracterizadas por difracción de rayos X en polvo (XRD), espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-Visible, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (TF-IR), espectroscopia Raman, microscopia electrónica analítica de barrido (SEM-EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Finalmente, se llevó a cabo un estudio del comportamiento magnético y del comportamiento eléctrico de las NPs de ambos sistemas. Se encontró un comportamiento ferrimagnético para YFeO_3 y paramagnético para YMnO_3 .

En cuanto a la conducción eléctrica, el dispositivo formado por las NPs de YMnO_3 presenta un mejor comportamiento fotovoltaico, este comportamiento se atribuye a la energía del *band gap* óptico de dichas NPs (1.8 eV).

La mecano-síntesis, es una técnica basada en reacciones en estado sólido, lo que significa que los procesos involucrados en la evolución de la microestructura ocurren sin salir de la fase sólida. En términos prácticos, esto puede significar una reducción de costos frente a otros procedimientos comúnmente empleados en la obtención de nanoestructuras.

Este trabajo de tesis está organizado en 6 secciones.

1. La primera se refiere a los antecedentes en la literatura relacionados con este trabajo, además se hace una breve reseña de las propiedades físicas y químicas de las NPs, objeto de estudio de esta tesis.
2. Hipótesis.
3. Objetivos.
4. En la cuarta sección se aborda la metodología empleada para obtener las NPs de YMnO_3 y YFeO_3 , así como los equipos involucrados en su caracterización.

5 Los resultados obtenidos y la discusión de los mismos se presentan en la sección cinco.

6 Las conclusiones de este trabajo se presentan en la sección 6.

Bibliografía.

1.-Antecedentes.

Los óxidos de los metales de transición son compuestos con propiedades electrónicas únicas. En la actualidad, el desarrollo de óxidos conductores, superconductores, catalíticos, emisores de luz, dieléctricos, etc. demuestra que los óxidos metálicos forman una serie de compuestos cuyo entendimiento representa un reto científico único y da lugar a una diversidad de aplicaciones que solo se puede encontrar en estos materiales.

En particular, los óxidos mixtos presentan principalmente tres tipos de estructuras: espinela, ilmenita y perovskita. La estructura tipo espinela la adoptan óxidos con la fórmula AB_2O_4 , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente. Esta familia de óxidos recibe su nombre del mineral espinela, el cual es un óxido mixto de aluminio y magnesio $MgAl_2O_4$, cuya estructura se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos con los iones Mg ocupando 1/8 de las posiciones tetraédricas y los iones Al en 1/2 de las posiciones octaédricas. Por otro lado, la estructura tipo ilmenita la adoptan óxidos con fórmula ABO_3 siendo A y B de radios similares. Esta estructura recibe su nombre del mineral ilmenita $FeTiO_3$. Finalmente, las perovskitas son óxidos mixtos con estequiometría ABO_3 , reciben su nombre del óxido de Ca y Ti de estructura cúbica, el $CaTiO_3$. Las perovskitas se distinguen de las otras familias de óxidos por la gran variedad de sustituciones que pueden aceptar dentro de su estructura cristalina. El Ba, el K y los lantánidos son ejemplos de los aproximadamente 25 elementos que pueden ocupar la posición A. Por otro lado, se conocen más de 50 elementos diferentes capaces de ocupar el sitio B. Además, no solo existen óxidos con estructura de perovskita ya que el F, Cl ó Br, pueden sustituir al oxígeno en su estructura. Una característica interesante de este tipo de perovskitas, es la formación de un esqueleto de octaedros unidos por los vértices, muy estable, ya que es posible eliminar todos los cationes de la posición A sin que se produzca el colapso de la sub-estructura BX_3 . Todas estas modificaciones estructurales les confieren a las perovskitas muchas de sus propiedades interesantes magnéticas y eléctricas. Es común encontrar en las perovskitas pequeñas distorsiones, por ejemplo, rotaciones

o inclinaciones en los octaedros que provocan transiciones hacia estructuras con menor simetría que la cúbica. Dichas distorsiones dependen fuertemente del radio iónico del catión A, y es posible cuantificarlas mediante el llamado factor de tolerancia de Goldschmidt, definido como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

donde r_A , r_O , y r_B , son los radios iónicos de los cationes A, del oxígeno, y del catión B, respectivamente. Un factor $t \sim 1$ es característico de sistemas cúbicos; para $0.96 \leq t \leq 1$ la estructura suele ser romboédrica, y ortorrómbica o monoclinica para $t < 0.96$. Por otra parte, cuando $t > 1.06$ la estructura es hexagonal.

Como se mencionó anteriormente las perovskitas son una familia de materiales cuya fórmula general es ABO_3 , donde A y B pueden ser diversos cationes metálicos. La estructura puede representarse como una red tridimensional de octaedros BO_6 conectados por las esquinas, y los cationes A están coordinados a 12 iones O, ocupando sitios llamados cuboctaédricos. Desde su descubrimiento como un mineral en el siglo XIX por el geólogo alemán Gustav Rose, pasando por el desarrollo de sus numerosas aplicaciones tecnológicas, nunca antes las perovskitas habían protagonizado una revolución semejante a la que ha desencadenado la utilización de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos. Las perovskitas han sido un tema de interés, debido a sus aplicaciones tecnológicas [5]. En particular, aquellas con fórmula mínima $XFeO_3$ (donde X, generalmente es un catión voluminoso) cristalizan en una estructura de perovskita distorsionada ortorrómbica, los compuestos $XFeO_3$ exhiben propiedades físicas y químicas interesantes debido a sus defectos iónicos y electrónicos [6]. Por otro lado, las manganitas hexagonales $XMnO_3$ poseen abundantes propiedades físicas, como la multiferroicidad y dominio ferroeléctrico [7]. En particular, la ortoferrita de itrio $YFeO_3$ y la manganita de itrio $YMnO_3$ son materiales multifuncionales que se utilizan en muchas aplicaciones electrónicas y resultan atractivos para usarse en otras aplicaciones, como son los elementos de memoria de dispositivos lógicos en ingeniería informática, así como en catálisis, sistemas de separación de gases,

cátodos de celdas de combustible de óxido sólido, sensores, fotodetectores de ultravioleta, sistemas magneto-ópticos, sensores de campo magnético, y sistemas de registro y almacenamiento de información, entre otras [8-11].

1.1-Perovskita de óxido de hierro e itrio (YFeO₃).

Un material multiferróico o magnetoeléctrico es aquel que presenta simultáneamente un comportamiento ferromagnético, ferroeléctrico y ferroelástico. Por lo tanto, sus propiedades físicas, estructurales y electrónicas están restringidas a aquellas características. El óxido de hierro e itrio (YFeO₃) es un material multiferróico, cristaliza en dos formas polimórficas, la primera presenta una estructura de tipo perovskita ortorrómbica y la segunda como una estructura hexagonal. La fase ortorrómbica cristaliza en el grupo espacial centro simétrico Pnma, con parámetros de red $a = 5.5946 \text{ \AA}$, $b = 7.6040 \text{ \AA}$, y $c = 5.2790 \text{ \AA}$, además de una baja temperatura de Curie ($\sim -256 \text{ }^\circ\text{C}$) y alta temperatura de Néel ($\sim 370 \text{ }^\circ\text{C}$). Por otro lado exhibe una brecha de banda óptica de 1.81 eV. La naturaleza centro simétrica de este óxido es responsable de los comportamientos ferroeléctricos y ferromagnéticos débiles a temperatura ambiente. El orden magnético está relacionado con tres tipos de interacciones magnéticas: Y-Y, Y-Fe y Fe-Fe, donde la interacción de super-intercambio de Fe-O-Fe es la fuente principal del comportamiento ferromagnético. La estructura se puede visualizar como una red tridimensional de cadenas de octaedros de FeO₆. Uno de los aniones (O²⁻) forma el ápice común de los dos octaedros adyacentes y proporciona enlaces hierro oxígeno entre dos iones de hierro. Por lo tanto, cada ion de hierro se acopla a seis vecinos más cercanos de oxígeno figura 1.

Debido a que la alineación de los momentos de Fe³⁺ no es estrictamente antiparalela sino ligeramente inclinada, se produce una pequeña magnetización, dando lugar a un comportamiento ferromagnético débil [13].

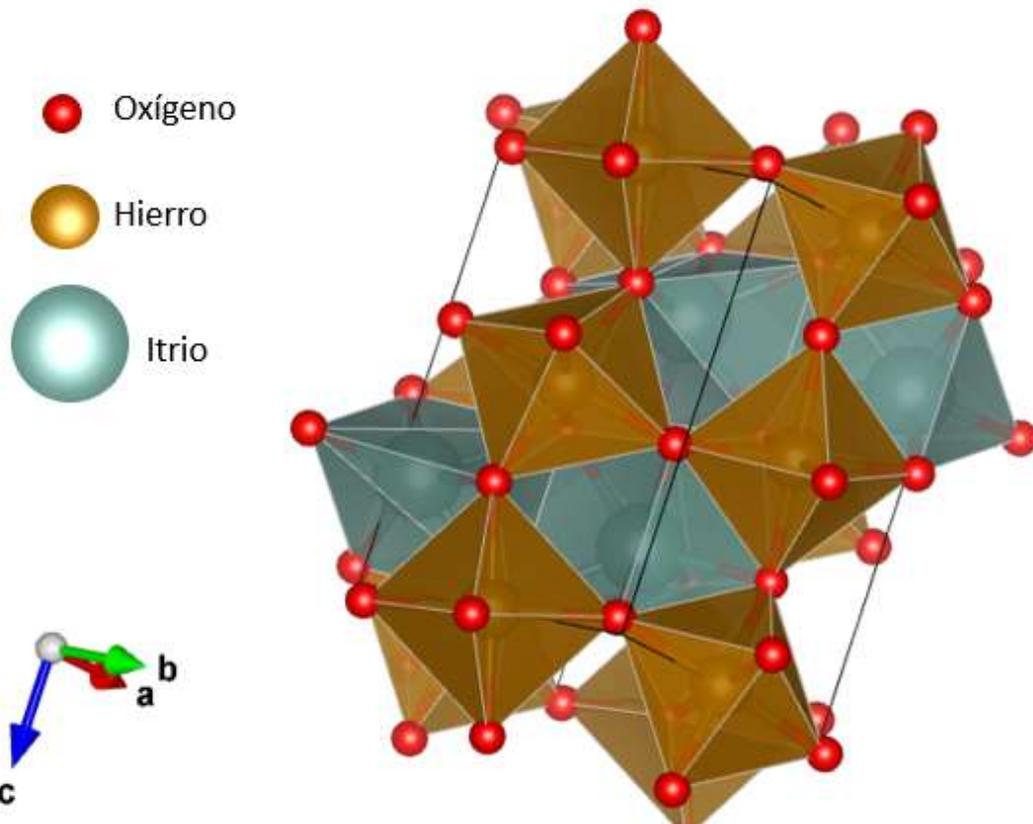


Figura 1. Representación de la estructura cristalina $YFeO_3$, vista desde un ángulo arbitrario. Los átomos son representados por esferas de diferente tamaño.

1.2-Perovskita de óxido de manganeso e itrio ($YMnO_3$).

El óxido de manganeso e itrio ($YMnO_3$) presenta una estructura hexagonal, en donde el ion manganeso (Mn^{3+}) con espín total $S=2$ está rodeado por tres iones de oxígeno en el plano y dos iones apicales como se muestra en la figura 2. Estas bipirámides trigonales de MnO_5 están conectadas bidimensionalmente entre si, a través de los vértices que se encuentran en el plano ab .

Los iones Mn^{3+} forman una red triangular bidimensional en el plano ab , que se distorsiona por inestabilidad de la trimerización [14]. Bajo una interacción anisotrópica, los iones Mn se desplazan hacia el sitio O_3 u O_4 en el plano. La trimerización induce la inclinación de los octaedros de oxígeno centrados en el Mn y la torsión de las cadenas Y-O, es lo que provoca la polarización en los

compuestos de YMnO_3 . Por lo tanto, la red triangular bidimensional con interacciones antiferromagnéticas, es la fuente de las propiedades físicas interesantes en las estructuras de manganita de itrio.

Los compuestos hexagonales de las manganitas poseen propiedades ferroeléctricas y antiferromagnéticas a pesar de que sus temperaturas de transición sean muy diferentes ($T_C \sim 900 \text{ K}$, $T_N \sim 70 \text{ K}$), lo que implica que los parámetros de orden ferroeléctrico y magnético están acoplados. Las estructuras cristalinas y respuesta magnética de estos compuestos se han investigado para evaluar sus posibles aplicaciones en la electrónica [15].

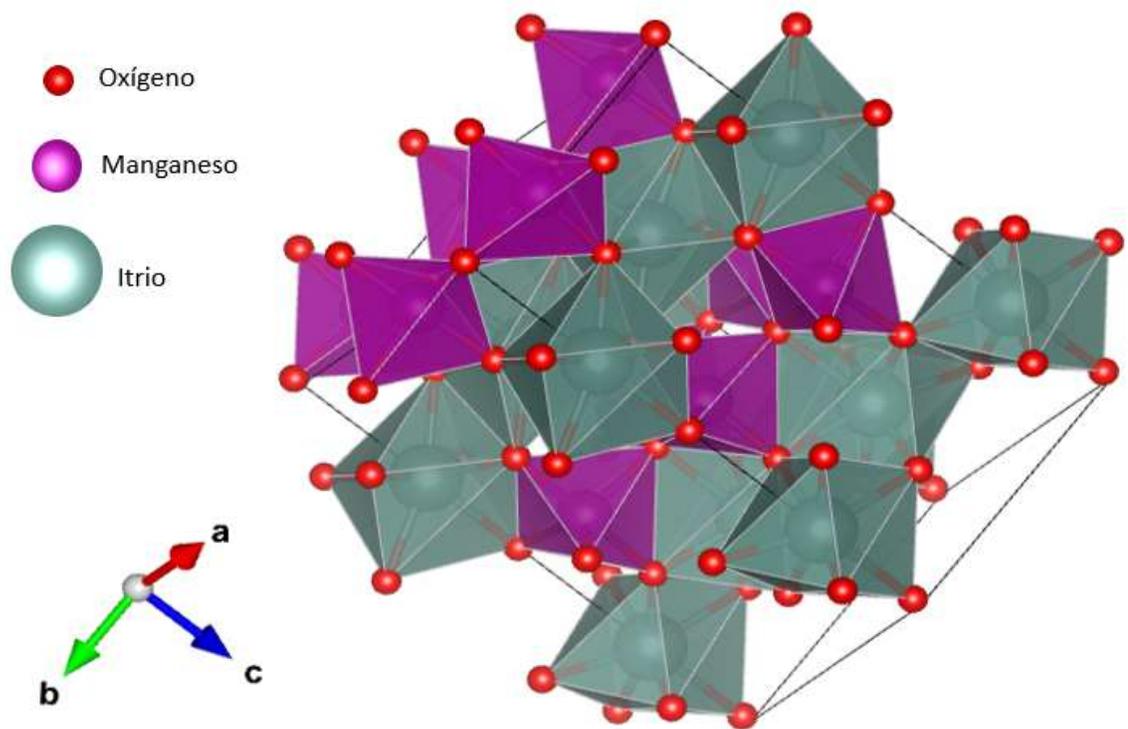


Figura 2. Representación de la estructura cristalina de YMnO_3 , vista desde un ángulo arbitrario. Los átomos son representados por esferas de diferente tamaño.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de manganeso e itrio (YMnO_3) y óxido de hierro e itrio (YFeO_3), motivados por el hecho de que es factible que presenten un comportamiento ferrítico. Es importante mencionar que

la obtención y estudio de sus propiedades fisicoquímicas, cuando estos tienen dimensiones nanométricas, es un área incipiente.

En los materiales nanoestructurados, los electrones más externos experimentan efectos de confinamiento, que generan que sus propiedades físicas y químicas se modifiquen drásticamente conforme disminuye el tamaño de partícula. El efecto de la disminución del tamaño de partícula, se refleja en el desplazamiento de los máximos de las bandas de los espectros de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía, la disminución considerable de los puntos de fusión, propiedades catalíticas superiores y aumento de la solubilidad, lo que conduce a que sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas se modifiquen drásticamente. Los sistemas nanoestructurados se caracterizan por su gran relación superficie/volumen (S/V), también conocida como superficie específica. A medida que las partículas disminuyen su tamaño, esta relación crece exponencialmente. Además, en los nanomateriales se observa una cuantización de los niveles de energía de los electrones más externos.

La producción de nuevos nanomateriales se puede llevar a cabo principalmente por 2 estrategias, por un lado técnicas descendentes o "*top-down*" que consisten en la reducción del tamaño de materiales másicos hasta límites nanométricos. Por otro lado, las técnicas ascendentes "*bottom-up*" involucran la síntesis de nanomateriales a partir de reacciones químicas.

En particular, las nanoestructuras de óxido de manganeso e itrio (YMnO_3) y óxido de hierro e itrio (YFeO_3) se han obtenido empleando el método sol-gel, hidrotermal, por microondas, combustión y coloidal.

En la tabla 1 se resumen los métodos de síntesis informados en la literatura, empleados en la obtención de nanopartículas de YMnO_3 y de YFeO_3 .

Tabla 1. Métodos de síntesis y tipos de NPs obtenidas para los sistemas YFeO₃ y YMnO₃

NPs de YMnO ₃				
Método	Reactivos	Tamaño	Estructura cristalina	Condiciones de trabajo
Sol-Gel [18]	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O, HNO ₃ , EDTA, Glucosa, N,N Metilen-bisacrilamida	85-45 nm	Hexagonal	El gel resultante se secó a 120°/4 h, el gel obtenido se molió en polvo y se sometió a tratamiento térmico a 800°/10 h.
Síntesis de sal fundida [19]	Y ₂ O ₃ y MnO ₂ , NaCl y KCl	500 nm	Ortorrónica	La mezcla de óxidos fueron mezcladas y calcinadas a 700°, 800° y 900° /2 h.
Síntesis hidrotérmica [20]	Y (CH ₃ COO) ₃ ·x H ₂ O, Mn (CH ₃ COO) ₂ 4H ₂ O, KMnO ₄ y KOH	100 nm	Hexagonal.	La síntesis se realizó a 200°/2 h asistida por microondas, seguida de calcinación a 1200°/2 h.
Sol-Gel [21]	Y (NO ₃) ₃ 9H ₂ O, Mn (NO ₃) ₃ 6H ₂ O	60 ± 5 nm	Hexagonal	Las mezclas se agitaron continuamente, a una temperatura de 80°C, posteriormente se secaron en un horno durante otras 24 h a 120°C. Los geles secos se trataron con calor a 850°C durante 5 h.
Sol-Gel [22]	Y (NO ₃) ₃ 6H ₂ O, Mn (NO ₃) ₂ 6H ₂ O, NH ₄ NO ₃	50-100 nm	Hexagonal	La solución se calentó para formar un gel viscoso, se calentó a 600°C, donde permaneció 24 h antes de elevar la temperatura hasta 900 C.
Síntesis hidrotérmica [23]	Y (NO ₃) ₃ 6H ₂ O, Mn (CH ₃ COO) ₂ 4H ₂ O, KMnO ₄	100 nm	Hexagonal	Se disolvieron en agua destilada. La mezcla de reacción se agitó con un agitador magnético durante 3 h con un pH de solución de 9.2. Luego, la solución homogénea final se transfirió a 100 ml de autoclave de acero inoxidable revestido con teflón.
Método de citrato seguido por calcinación [24]	Mn (CH ₃ CO ₂) ₃ , Y (NO ₃) ₃ H ₂ O, HNO ₃	10-20 nm	Hexagonal	Las soluciones de agua y reactivo se mezclaron y se agitaron a temperatura ambiente durante 2 h para obtener una solución clara.
Método de citrato modificado a una cierta temperatura de calcinación [25]	Y (NO ₃) ₃ 6H ₂ O, Fe (NO ₃) ₂ y Mn (NO ₃) ₂ , ácido cítrico, agua destilada	27-47.5 nm	Hexagonal	La solución resultante se calentó a 80°C, se llevó a cabo un secado adicional a 120°C en un horno durante 24 h para formar un gel seco y posteriormente, todos los polvos se colocaron en un horno de mufla y se calcinaron en aire a 800°C durante 12 h.
Reacción en	Y ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃	70 nm	Ortorrónica	Las relaciones estequiométricas de los

estado sólido [26]				polvos mencionados se mezclaron en un mortero de ágata durante 1 h con etanol y se calcinaron a 900°C durante 10 h en aire en el horno.
Sol-Gel [27]	$[Y(CH_3CO_2)_3 \times 2H_2O], [Mn(CH_3CO_2)_2 \times 4H_2O]$	26.33 nm	Hexagonal	La mezcla se agitó a 90°C a 500 rpm durante aproximadamente 2 h, después se proporcionó más calor (300 ° C durante 12 h) al polvo seco para eliminar sustancias orgánicas del material.
Reacción en estado sólido [28]	Y_2O_3, Mn_2O_3 y NiO	83-90 nm	Ortorrónica	Los óxidos correspondientes necesarios para obtener 10g de la composición deseada se colocaron en un recipiente de WC con siete bolas de WC, 2 cm de diámetro La mecanosíntesis se realizó con un molino planetario Fritsch Pulverisette 6 a 300 rpm.
NPs de YFeO₃				
Método	Reactivos	Tamaño	Estructura cristalina	Condiciones de trabajo
Combustión [29]	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O, (Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O),$ alanina ($C_3H_7NO_2$)	64 nm	Estructura ortorrónica	Formación de partículas aglomeradas porosas de nanopolvos, para diferentes usos
Combustión [30]	HNO_3, Y_2O_3 y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	60 nm	Estructura ortorrónica	El método consiste en mezclar sales metálicas con un combustible en una solución acuosa, mezclando primero 10 ml de ácido nítrico al 65% para diluir los óxidos precursores
Método micelar inverso [31]	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O, Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	60 nm	Estructura hexagonal	El método emplea tergitol como tensoactivo, precipitando los iones metálicos
Reacción de estado sólido [32]	Fe_2O_3, Y_2O_3	92 nm	Estructura ortorrónica	Se cargó un total de 5 g de la mezcla del precursor junto con bolas de acero de 1,27 cm de diámetro en un vial de acero cilíndrico a temperatura ambiente en atmósfera de aire y se molió durante 5 h
Reacción en estado sólido [33]	$Fe_2O_3, Y_2O_3, Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	8 μm	Estructura ortorrónica	Los precursores se pesaron y se molieron usando un mortero de ágata durante aproximadamente 1h. La mezcla se calentó a 900°C durante 12 h
Sol-Gel [34]	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O, Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O,$ HNO_3	52.4 nm	Estructura ortorrónica	Los precursores se disolvieron completamente en agua doblemente destilada con agitación a temperatura ambiente
Síntesis asistida	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O, Y_2O_3$	52-64 nm	Estructura	Se disolvió en agua desionizada el Y_2O_3 en ácido nítrico (4 mol / L), respectivamente. El

por microondas [35]			ortorrómbica	PVA se disolvió en agua desionizada (0.225 mg / mL), manteniendo la unidad óptima de iones metálicos con una relación molar de PVA de 1-2.5
Sol-Gel [36]	Fe (NO ₃) ₃ 9H ₂ O, Y(NO ₃) ₃ 6H ₂ O, HNO ₃	28.88 nm	Estructura Hexagonal	Se añadieron los precursores y ácido cítrico con una relación molar 1-1.4 a 100 ml de agua desionizada con agitación. El ácido cítrico se utilizó como agente complejante para quelar iones metálicos y evitar la agregación

A continuación se describen brevemente los métodos de síntesis informados en la literatura para la obtención de NPs de YMnO₃ y de YFeO₃.

1.2.1-Sol-Gel.

El método sol-gel se desarrolló hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas, este proceso se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales. Consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador. Este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final. Las principales etapas del proceso se muestran en la figura 3 y se enumeran a continuación [40].

1. La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles es decir; una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos silanol al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente.
2. Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano al irse eliminando el agua y el alcohol.

3. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación.
4. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interfase líquido-vapor con un poro. Durante la remoción del disolvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel.
5. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final.

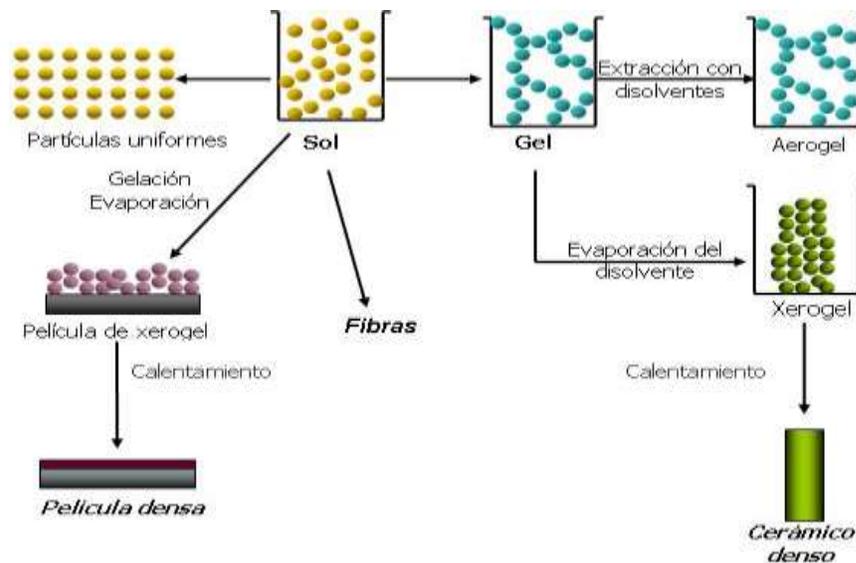


Figura 3. Esquema de las etapas del proceso Sol-Gel.

1.2.2-Método Solvotermal.

El método solvotermal, o hidrotermal si el disolvente es agua, consiste de un disolvente en un contenedor sellado que puede alcanzar temperaturas mucho más elevadas que su punto de ebullición, gracias a la presión autogenerada dentro del reactor producida por el calentamiento del sistema.

Estas condiciones de elevada presión y temperatura aproximan al disolvente a su punto crítico y por lo tanto, empieza a comportarse como un fluido supercrítico, éstos presentan características tanto de los líquidos como de los gases. En este método de síntesis las interfaces entre un sólido y un fluido supercrítico carecen de tensión superficial, lo que reduce significativamente la energía de las nanopartículas que se están formando en el seno del fluido, estabilizando tamaños muy reducidos. Las condiciones de presión y temperatura aumentan la solubilidad de las especies presentes que en otras condiciones serían prácticamente insolubles [41]. El proceso involucra el uso de disolventes que van de una presión moderada a una alta (el valor típico es de 1 atm a 10000 atm) y temperaturas entre los 100°C y los 1000°C. El proceso puede ser usado para obtener películas delgadas, nano-cristales, y mono-cristales.

1.2.3-Método coloidal.

Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. El rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas.

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante. Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos [42].

La obtención de las nanopartículas de los sistemas YMnO_3 e YFeO_3 , objeto de estudio de esta tesis se obtuvieron por reacciones en estado sólido empleado los métodos que se describen a continuación.

1.2.4-Mecanosíntesis y activación mecánica.

La IUPAC define una reacción mecanoquímica como: "reacción química que es inducida por absorción directa de energía mecánica partir de cizallamiento, estiramiento, molienda y golpe" [36]. Por otro lado, Gaffet *et al.* [37] se refiere a la mecanosíntesis como a aquellos procesos en los que se induce una reacción química en las materias de partida, debido únicamente a la acción de molienda continua. La mecanosíntesis es una técnica basada fundamentalmente en reacciones en estado sólido, lo cual significa que los procesos involucrados en la evolución de la microestructura ocurren sin salir de la fase sólida; por lo tanto, no requiere pasar por los puntos de fusión de los elementos participantes de la reacción. En términos prácticos, esto también significa una reducción de costos frente a los procedimientos que usualmente involucran cambios de estado. Las reacciones sólidas, producidas mediante esta técnica, corresponden a procesos difusivos a escala atómica inducidos por las condiciones locales de presión y temperatura que se generan en la microestructura de las partículas debido a la generación de defectos cristalinos y a la acumulación de tensión en la red cristalina producida durante el proceso de la aleación mecánica.

El método general de la mecanosíntesis consiste en una serie de procesos que se ilustran en la figura 4 y se enumeran a continuación:

1. La reacción ocurre antes del término del tratamiento mecánico y es determinada por la excitación térmica, la cual depende de la temperatura de reacción.
2. La aplicación de energía mecánica resulta en un aumento significativo de la velocidad de reacción.
3. Después del aumento significativo de la velocidad de reacción se estabiliza y permanece constante bajo las mismas condiciones.

4. Por último, después de la interrupción del tratamiento, la velocidad de reacción vuelve a disminuir.

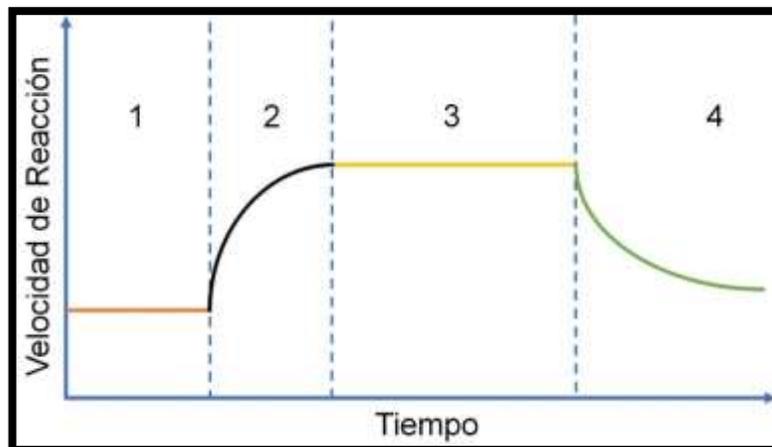


Figura 4. Etapas de la velocidad de reacción vs tiempo involucradas en la reacciones de mecano-síntesis [52].

Este método se ha empleado en los últimos años para sintetizar materiales a partir de reactivos en estado sólido, que a temperaturas habituales de trabajo no muestran la reactividad necesaria para su formación, o bien, para la preparación de compuestos que en condiciones normales de temperatura y presión son metaestables o no pueden ser obtenidos por métodos de síntesis convencionales. La acción mecánica que se ejerce sobre los reactivos permite llevar a cabo una verdadera reacción química (mecano-síntesis) que hace posible tener nuevos compuestos con dimensiones nanométricas. En general, la energía mecánica que se aporta a los reactivos en estado sólido puede acumularse en la deformación plástica de los cristales, produciendo defectos cristalinos que producen regiones de especial reactividad química, facilitando el desarrollo de los procesos en fase sólida. Según el sistema y las condiciones de activación, pueden producirse reacciones en la fase sólida durante el tratamiento mecánico a temperatura ambiente y/o pueden generarse cambios estructurales, reduciéndose la temperatura necesaria para llevar a cabo ciertas reacciones.

Por otro lado, la activación mecánica está definida como un incremento en la capacidad de reacción debido a cambios estables en la estructura sólida; esto se refiere a los procesos en los que no se produce un cambio químico en los reactivos de partida, pero se favorece la cinética de la reacción como lo muestra la figura 5, permitiendo obtener un determinado producto, empleando una temperatura de tratamiento térmico menor que en un proceso de síntesis convencional en estado sólido. Se ha informado en la literatura que la mecano-síntesis es un método adecuado para producir "compositos" de polvo metálicos con una microestructura controlada. Soluciones sólidas cristalinas amorfas, materiales nanoestructurados y nanovítreos. [39].



Figura 5. Representación de las etapas durante el desarrollo de una reacción química.

La mecano-síntesis se considera una técnica muy útil para el procesamiento y producción de una diversidad de nuevos materiales, tanto metálicos como no-metálicos. Hace 30 años Benjamin y Koch desarrollaron esta técnica con éxito para la producción de super-aleaciones reforzadas basadas en Ni y Fe, las cuales fueron usadas en aplicaciones en la industria aeroespacial.

Además la mecano-síntesis cumple con 6 de los 12 principios de la química verde:

Principio 6: Se realiza a bajas temperaturas.

Principio 5: No utiliza o utiliza poco disolvente.

Principios 3 y 8: Se generan subproductos salinos no tóxicos.

Principios 2 y 3: Menos pasos de reacción.

Debido a la importancia de los materiales con propiedades multiferroicas como las perovskitas YFeO_3 y YMnO_3 en diversas aplicaciones como dispositivos de almacenamiento de información, sensores de campo magnético y más recientemente en celdas solares, y ya que la mayoría de los métodos de síntesis informados en la literatura hacen uso de una gran cantidad de disolventes, y largos tiempos de tratamiento térmico, en el presente trabajo se probó un método de síntesis que involucra el uso de disolventes en pequeñas cantidades, empleando tratamientos térmicos de pocas horas.

2. Hipótesis.

Las propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas de las nanopartículas de YFeO_3 y de YMnO_3 , estarán determinadas por el tamaño de cristalita y por el ion magnético involucrado.

3. Objetivos.

- Sintetizar nanopartículas de YMnO_3 y YFeO_3 por un método mecanoquímico
- Evaluar la influencia del catión magnético en su estructura así como en sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.

4.-Materiales y Métodos.

En la presente sección se describe la metodología empleada para la obtención de las nanopartículas de YMnO_3 e YFeO_3 , así como los reactivos y técnicas utilizadas para su caracterización.

4.1-Reactivos.

Los reactivos utilizados en la síntesis mecanoquímica de las NPs de YMnO_3 y de YFeO_3 fueron los siguientes.

- Cloruro de itrio hexahidratado $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\bar{M}=303.36$ g/mol 99.99%, Sigma-Aldrich.
- Acetato de manganeso dihidratado $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\bar{M}=268.1$ g/mol 97%, Sigma-Aldrich.
- Cloruro de hierro hexahidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\bar{M}=270.3$ g/mol $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich.
- Hidróxido de sodio $\text{Na}(\text{OH})$, $\bar{M}=40.0$ g/mol 99.99%, Sigma-Aldrich.
- Acetona $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\bar{M}=58.08$ g/mol $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich.
- Agua desionizada.

4.2-Equipos utilizados para la caracterización de las nanopartículas y en el estudio de sus propiedades magnéticas y eléctricas.

- Difractómetro de Rayos X Siemens D5000. Los difractogramas se obtuvieron con una radiación Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å) en el laboratorio de Estado Sólido de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.
- Espectrofotómetro UV-Vis Ocean Optics USB2000, laboratorio de materiales híbridos y Nanoespectroscopia ICAT (Instituto de Ciencias Aplicadas y de Tecnología) UNAM.
- Espectrómetro de Absorción Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) Thermo Nexus del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del CCADET, UNAM.

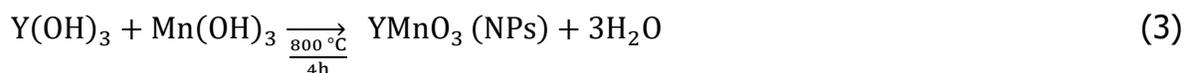
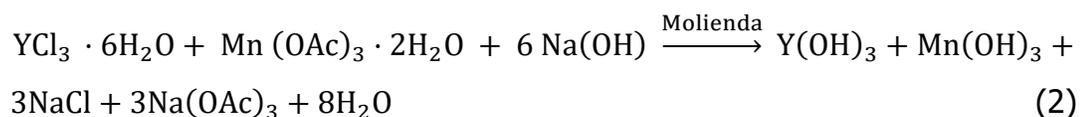
- Espectrofotómetro IR Nicolet iS5-FT. Centro de Innovación Tecnológica Cenit Facultad de Ingeniería. Universidad Anáhuac México.
- Espectrofotómetro UV-vis. Unicam, model UV300, Centro de Innovación Tecnológica Cenit Facultad de Ingeniería. Universidad Anáhuac México.
- Picoamperímetro. Keithley 4200-SCS-PK1 con dispositivo de radiación controlada Next Robotix. Centro de Innovación Tecnológica Cenit Facultad de Ingeniería. Universidad Anáhuac México.
- Equipo spin-coating. Smart Coater 200. Centro de Innovación Tecnológica Cenit Facultad de Ingeniería. Universidad Anáhuac México.
- Simulador Solar. Quesa 1200, TFCS Instruments. Centro de Innovación Tecnológica Cenit Facultad de Ingeniería. Universidad Anáhuac México.
- Agitador vortex genie scientific industries. Centro de Innovación Tecnológica Cenit Facultad de Ingeniería. Universidad Anáhuac México.
- JEOL JSM-6300 Microscopio electrónico de barrido. Tecnológico de Monterrey, Campus Estado de México.
- FEI Tecnai F20, emisión de campo de 200kV S / TEM con una lente X-TWIN y una pistola de electrones de emisión de campo de alto brillo (FEG). Instituto Mexicano del Petróleo.
- Espectrofotómetro de dispersión Raman WITec. Láser Nd: YVO4 de 532nm con un aumento de 100x del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT, UNAM.

4.3-Síntesis de nanopartículas.

Las nanopartículas de YFeO_3 y YMnO_3 se obtuvieron mediante reacciones en estado sólido, partiendo de sales de acetatos y cloruros en presencia de hidróxido de sodio, de acuerdo a la siguiente metodología.

4.3.1-Nanopartículas de YMnO₃.

La síntesis de NPs de YMnO₃ se llevó a cabo a partir de la molienda de cloruro de itrio (YCl₃) (2x10⁻³ moles) equivalente a 0.606 gramos con acetato de manganeso, (Mn(OAc)₃) (2x10⁻³ moles) equivalente a 0.532 gramos, en un mortero de ágata y durante un tiempo aproximado de 20 minutos. Posteriormente se agregaron (1.2X10⁻³ moles) equivalente 0.480 gramos de hidróxido de sodio y se continuó con la molienda durante 30 minutos más hasta obtener un polvo de color verde oscuro como se muestra en la figura 6. El producto obtenido se lavó 3 veces con agua desionizada y 3 veces más con acetona. En cada caso el precipitado se separó por centrifugación a una velocidad de 3,000 rpm durante 10 minutos. Finalmente, el producto obtenido se secó a temperatura ambiente y se trató térmicamente en una mufla a 800 °C durante 4 h. Las reacciones que se llevaron a cabo fueron las siguientes.



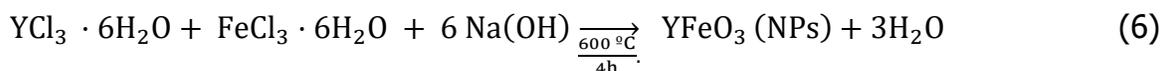
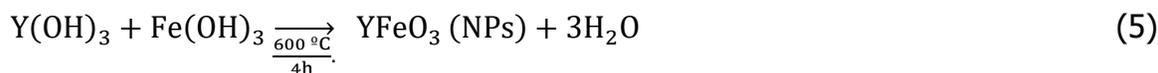
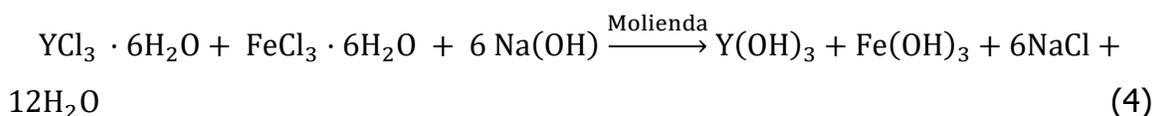
El rendimiento correspondiente para la síntesis de cloruro de itrio y acetato de manganeso fue de 86%, con 54.2 mg de producto.



Figura 6. Polvo formado por las NPs de YMnO₃.

4.3.2-Nanopartículas de YFeO₃.

Se pesaron (2×10^{-3} moles) de cloruro de hierro III (FeCl₃) equivalentes a 0.540 gramos de reactivo y se molieron con (2×10^{-3} moles) de cloruro de itrio (YCl₃) equivalente a 0.600 gramos, durante 20 minutos en un mortero de ágata hasta obtener una fase homogénea, posteriormente se agrega a la mezcla (0.012 moles) equivalente a 0.480 gramos de hidróxido de sodio y se continúa con la molienda por 30 minutos más, hasta obtener un polvo de color café oscuro figura 7. El producto obtenido se lavó 3 veces con agua desionizada y 3 veces con acetona. El precipitado se separó por centrifugación a una velocidad de 3,000 rpm durante 10 minutos. Finalmente, el producto obtenido se secó a temperatura ambiente y se trató térmicamente en una mufla a 600 °C durante 2 h.



La reacción de las sales precursoras dio lugar a 29.85 mg de producto, que corresponde al 82% de rendimiento de la reacción.



Figura 7. Polvo formado por las NPs de $YFeO_3$.

4.4-Obtención de películas delgadas.

Se depositaron películas delgadas de NPs de $YFeO_3$ o $YMnO_3$, con la finalidad de evaluar sus propiedades eléctricas. El polímero conductor empleado como matriz y capa inyectora de huecos para la obtención de películas delgadas, fue el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) figura 8. Los polímeros conductores están cada vez más integrados en micro y nano dispositivos debido a que ofrecen una combinación única de propiedades físicas, químicas y eléctricas que los convierten en materiales atractivos para aplicaciones en dispositivos electrónicos. Entre sus propiedades potencialmente más útiles se puede citar su flexibilidad mecánica, su funcionalidad entre otras.

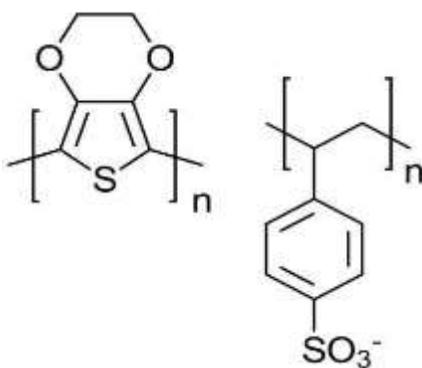


Figura 8. Estructuras adoptadas por el PEDOT:PSS.

El PEDOT:PSS presenta excelentes propiedades, debido a que se pueden obtener películas delgadas altamente transparentes en su estado dopado, conductoras (\sim

0.18 S/cm) y electroquímicamente estables. Este conjunto de propiedades hace del PEDOT:PSS un material adecuado e importante para una amplia gama de aplicaciones, tales como celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz, pilas de combustible, sensores y dispositivos de almacenamiento de información.

En el presente estudio se obtuvieron películas delgadas, con un espesor de 5.25 μm , por la técnica de *spin-coating*, como se muestra en la figura 9. Esta técnica consiste en colocar una pequeña gota del material a depositar formado por el polímero-PEDOT-PSS y las NPs de YFeO_3 o YMnO_3 , en el centro de un sustrato, que en este caso fue vidrio, con una capa de óxido de indio dopado con estaño (ITO). En el equipo de *spin-coating* se controló la velocidad a 7 rpm en un tiempo de 5 segundos y una aceleración de 2.5 m/s^2 . En el proceso de recubrimiento por rotación, el sustrato gira alrededor de un eje perpendicular al área del recubrimiento mediante el uso de una bomba de vacío que mantiene al sustrato en una posición fija en todo momento. El material de recubrimiento se extiende hacia el borde del sustrato dejando una capa fina. El espesor final de la película dependerá de la naturaleza del polímero [12]. Cabe mencionar que los parámetros de operación del equipo, se establecieron después de múltiples pruebas con el material a depositar.

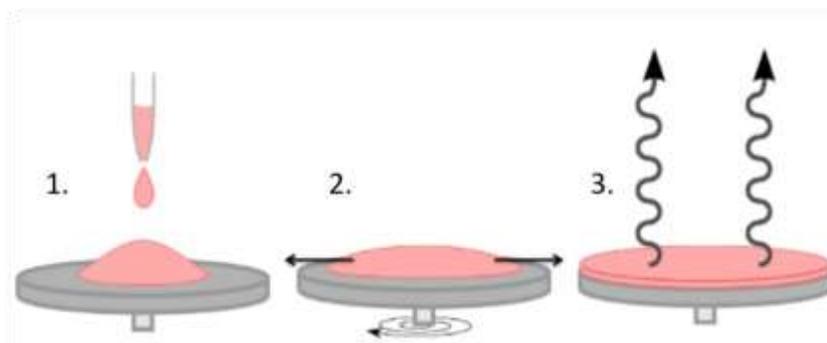


Figura 9. Etapas principales de la técnica de *spin-coating* para películas delgadas. 1-colocar el polímero, 2-rotacion, 3-secado.

Esta técnica es usada ampliamente para formar películas delgadas uniformes de óxidos con espesores pequeños [13], sobre sustratos como el vidrio o el ITO.

Después de que el sustrato fue recubierto con el material a depositar y de acuerdo con la figura 9, se lleva a cabo el secado que tiene como finalidad, eliminar el agua en la que se encuentra el sistema polímero-NPs.

4.5-Obtención del dispositivo de NPs y PEDOT-PSS.

El procedimiento empleado para generar el dispositivo de PEDOT@PSS y NPs se muestra en la figura 10 y se generó de acuerdo a la siguiente metodología:

1. Se colocaron 0.066 gramos de NPs de $YMnO_3$ o de $YFeO_3$ en un tubo de ensayo con 15 mL del polímero PEDOT-PSS.
2. La mezcla se agitó con ayuda de un vórtex.
3. Posteriormente se colocó una gota de la mezcla (polímero-NPs) en cada sustrato (4 en total) y usando la técnica de *spin-coating* se generó una capa uniforme en cada caso.
4. Las películas se secaron sobre una parrilla eléctrica por 3 minutos a 80 °C.

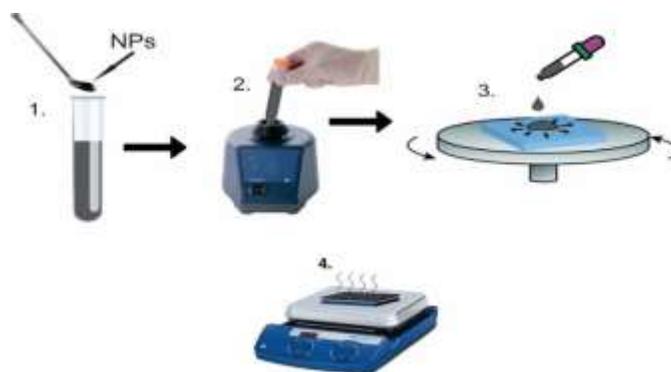


Figura 10. Procedimiento empleado en la obtención de las películas de PEDOT-PSS@NPs de $YMnO_3$ o $YFeO_3$ sobre los sustratos.

4.6-Evaluación del comportamiento eléctrico del dispositivo PEDOT-PSS@NPs

Con la finalidad de evaluar el comportamiento eléctrico de las NPs, en dos de las películas fueron depositados 4 puntos de Ag de alta pureza. Esto se llevó a cabo para evaluar la corriente-voltaje (I-V) del sistema. Se empleó el método colineal de 4 puntas, tal y como se muestra en la figura 11. Adicionalmente en el resto de los sustratos se depositaron 2 puntas de Ag sobre la película formada por el polímero@NPs para evaluar los parámetros fotovoltaicos. Ambos sistemas se dejaron en reposo y en condiciones ambientales durante 24 h, que es el tiempo en el que la pintura de Ag conductora seca completamente.

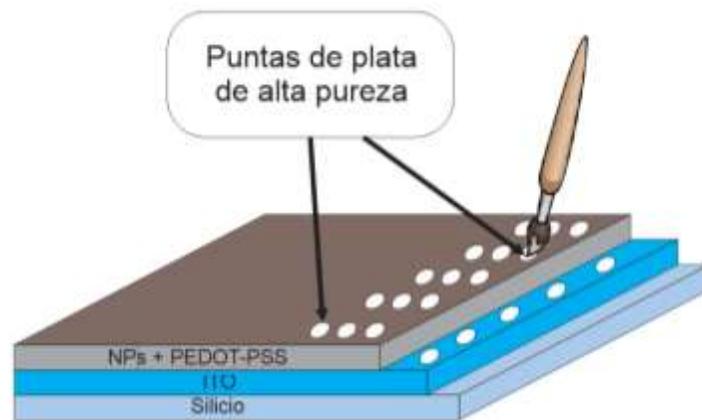


Figura 11 Composición del dispositivo de heterounión dispersa de NPs y polímero conductor.

El dispositivo se encuentra formado por una mezcla de NPs dispersas en el polímero, este tipo de configuración es llamado de heterounión dispersa o configuración de bulk-heterojunction [53].

El método colineal de 4 puntas es una técnica de medición de impedancia eléctrica que utiliza un voltímetro y un amperímetro para lograr mediciones más exactas de resistencia, comparado con la técnica tradicional de medición de dos puntas. Este método se emplea para medir resistencias de magnitudes pequeñas en materiales semiconductores y depende directamente del tipo de muestra, la posición de las

puntas y la separación entre ellas. Esta técnica hace uso de dos circuitos vinculados (exterior e interior).

Para evaluar el comportamiento eléctrico de los dispositivos formados por las NPs@PEDOT:PSS, se usó un sensor de cuatro puntas marca *Next robotix*. Para medir el voltaje y la intensidad de corriente de las películas al entrar en contacto con el cátodo y el dispositivo, figura 12. Antes de realizar la prueba en el picoamperímetro fue necesario ajustar los valores de medición. Se optó por comenzar la medición de +1.5 V hasta -1.5 V en intervalos de 0.01 V. El comportamiento de los dispositivos fue evaluado en diferentes longitudes de onda y en la oscuridad. La radiación de la muestra se llevó a cabo durante 2 minutos y se cubrió el rango de espectro electromagnético desde el IR hasta el UV.

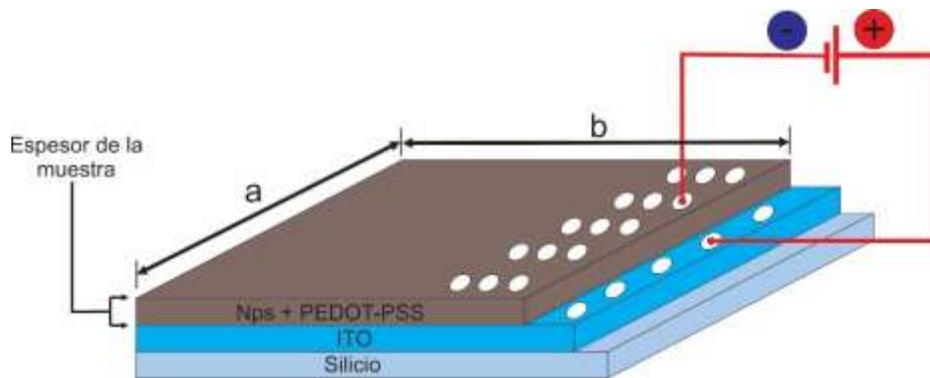


Figura 12. Esquema de medición utilizado para caracterización de corriente *vs* voltaje en dispositivos de heterounión dispersa.

Las condiciones de iluminación en las que se realizaron las pruebas fueron:

1. Oscuridad.
2. Luz natural: 100 nm - 1400 nm.
3. Luz blanca: 400 nm - 700 nm.
4. Luz azul: 435 - 480 nm.
5. Luz verde: 500nm - 560 nm.
6. Luz amarilla: 595 - 650 nm.
7. Luz naranja: 615 nm.
8. Luz roja: 650 nm - 780 nm.

9. Luz UV: 10 nm - 400 nm.

Para la evaluación en la oscuridad el dispositivo se cubre con una caja negra que impide la entrada de luz.

4.7-Simulador cuántico QUESA.

Para evaluar la eficiencia cuántica de los dispositivos se utilizó un simulador cuántico QUESA-1200. Este dispositivo cuenta con una nueva tecnología a nivel mundial que hace uso de diodos LEDES y mide la capacidad de respuesta espectral de un dispositivo fotovoltaico. Se colocó el dispositivo dentro del simulador cuántico en un intervalo de 375 nm a 1200 nm y se procedió a evaluar la eficiencia cuántica externa (EQE), los valores y las gráficas de eficiencia de cada dispositivo.

5.-Resultados y Discusión.

5.1- Caracterización de las NPs de YFeO₃.

5.1.1- Difracción de rayos X en polvo de las NPs de YFeO₃.

De acuerdo al factor de tolerancia de Goldschmidt (t), para la perovskita de YFeO₃ (en donde $r_Y = 90.0$ pm, $r_O = 136$ pm y $r_{Fe} = 64.5$ pm) [54], t , adquiere un valor de 0.79 que corresponde a una fase ortorrómbica.

$$t = \frac{90.0 + 136}{\sqrt{2}(64.5 + 136)} = 0.79$$

Las NPs de YFeO₃, obtenidas de acuerdo a lo discutido en la sección anterior, fueron caracterizadas por XRD en polvo, en la figura 13 se presenta el patrón de difracción de rayos X de las NPs de YFeO₃, en donde se observa que todas las reflexiones corresponden con las informadas en la tarjeta cristalográfica 89-2609 (apéndice A), para la perovskita YFeO₃ en fase ortorrómbica, lo que coincide con lo esperado a partir del valor calculado de t . Ésta se presenta como fase única ya que no se observa ninguna reflexión adicional debido a impurezas.

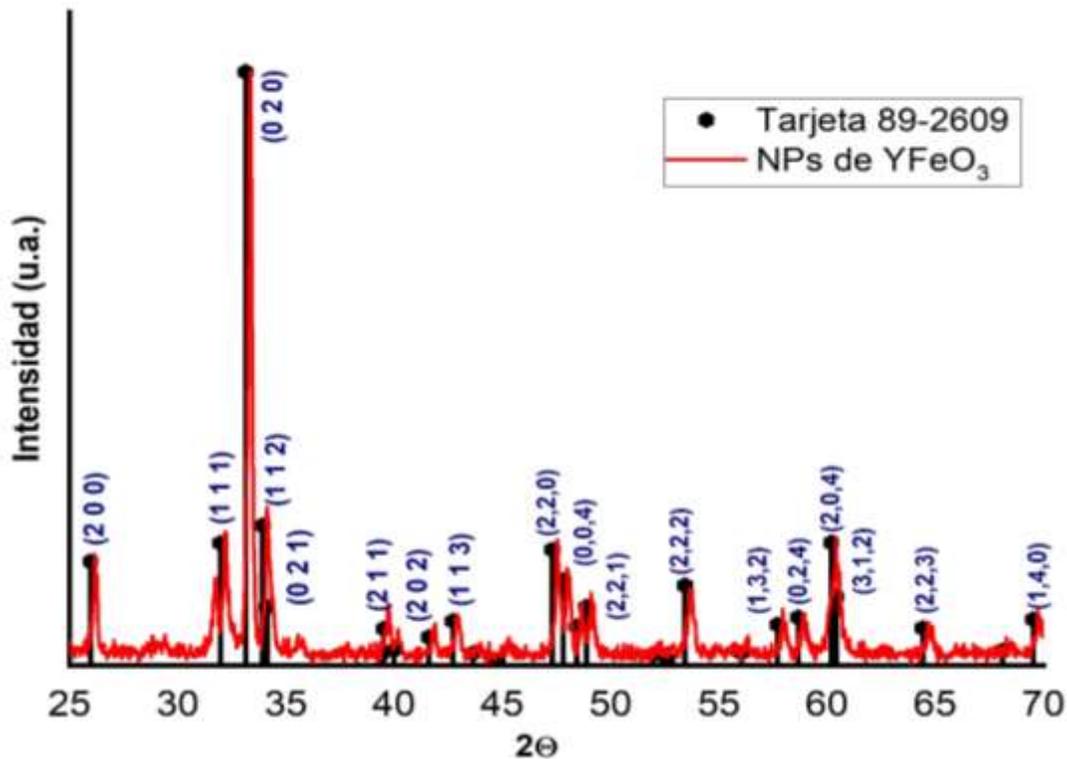


Figura 13. Difractograma de las NPs de YFeO₃, las reflexiones más importantes se presentan en azul, las líneas verticales en color rojo corresponden a las reflexiones del compuesto en fase ortorrómbica, según la tarjeta cristalográfica 89-2609.

La estimación del tamaño de cristalita se llevó a cabo mediante el software X Powder y se corroboró mediante la fórmula de Scherrer.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{\beta}} \dots\dots\dots(7).$$

En donde:

τ es el diámetro promedio de cristalita.

λ es la longitud de onda de la radiación que incide.

β es el ancho medio del pico (expresado en radianes).

θ_{β} es el ángulo de difracción del cristal.

K es una constante adimensional relacionada con la forma del cristal y que tiene un valor de 0.9.

El tamaño promedio de cristalita se determinó a partir de las reflexiones más intensas, obteniéndose un diámetro promedio de 64 nm.

5.1.2- Caracterización de las NPs de YFeO₃ por espectroscopia Infrarroja y Raman.

Las NPs de YFeO₃ se caracterizaron por espectroscopias vibracionales; Infrarroja con transformada de Fourier (TFIR) y dispersión Raman. La simetría de los modos activos en Raman e IR para el YFeO₃ son 60 y se encuentran informados en la literatura para el grupo espacial Pnma:

$$\Gamma_{opt} = 7A_g + 8A_u + 5B_{1g} + 10B_{1u} + 7B_{2g} + 8B_{2u} + 5B_{3g} + 10B_{3u}$$

(8).

de los cuales $24(7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g})$ son activos en Raman, $25(9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u})$ son activos en IR, $8(8A_u)$ son silenciosos y $3(B_{1u} + B_{2u} + B_{3u})$, son modos acústicos [44]. Experimentalmente se observan 10 modos activos en Raman, con simetrías: $(7A_g + B_{1g} + 2B_{2g})$.

Los espectros Raman de las NPs de $YFeO_3$ se obtuvieron directamente sobre los polvos empleando un láser de 532 nm y una potencia de 3.5 mW. En la figura 14 se observa el espectro Raman de las NPs de $YFeO_3$. Las 10 señales encontradas coinciden con las informadas en la literatura, para este sistema. Se observan todos los modos $7A_g$ a 130, 170, 284, 330, 364, 406 y 515 cm^{-1} , 2 modos $2B_{2g}$ a 219 y 603 cm^{-1} y solo una B_{1g} a 461 cm^{-1} .

La banda de 219 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de los iones Fe^{3+} , las señales en 284, 330, 461 y 515 cm^{-1} están relacionadas con la vibración de los iones Fe-O en un ambiente octaédrico. Las señales en 130 y 170 cm^{-1} se asocian a la vibración del catión Y-O. Este comportamiento se ha observado en sistemas similares con tamaño nanométrico. Por otro lado, la señal en 406 cm^{-1} está asociada con defectos estructurales, como la ausencia de cationes Y^{3+} , o vacancias de oxígeno [43]. El origen de la señal característica a 692 cm^{-1} se atribuye a la vibración de la red cristalina y al desorden de ésta [44].

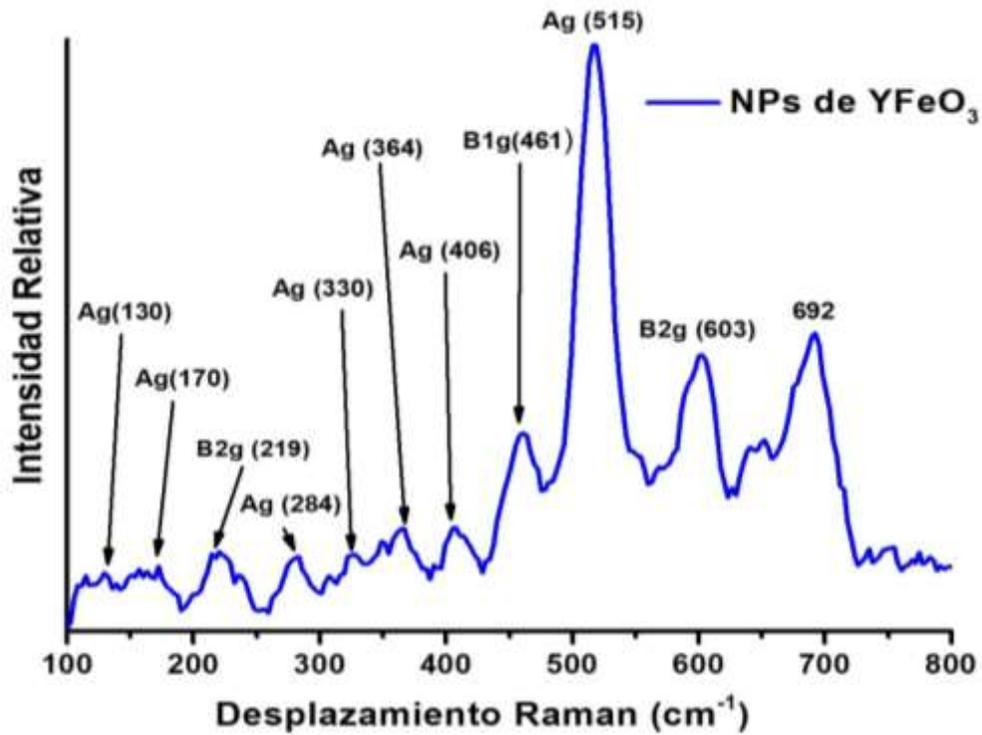


Figura 14. Espectro Raman de las NPs de YFeO₃.

El espectro característico de TF-IR de las NPs de YFeO₃ se presenta en la figura 15, éste se obtuvo a partir de pastillas de KBr con NPs en una relación de 99 mg por 1 mg de muestra. En el espectro IR se aprecian dos bandas intensas en 577 y 490 cm⁻¹ debidas a las vibraciones de estiramiento del Fe-O. No se observan señales intensas debido a la presencia de agua. [43].

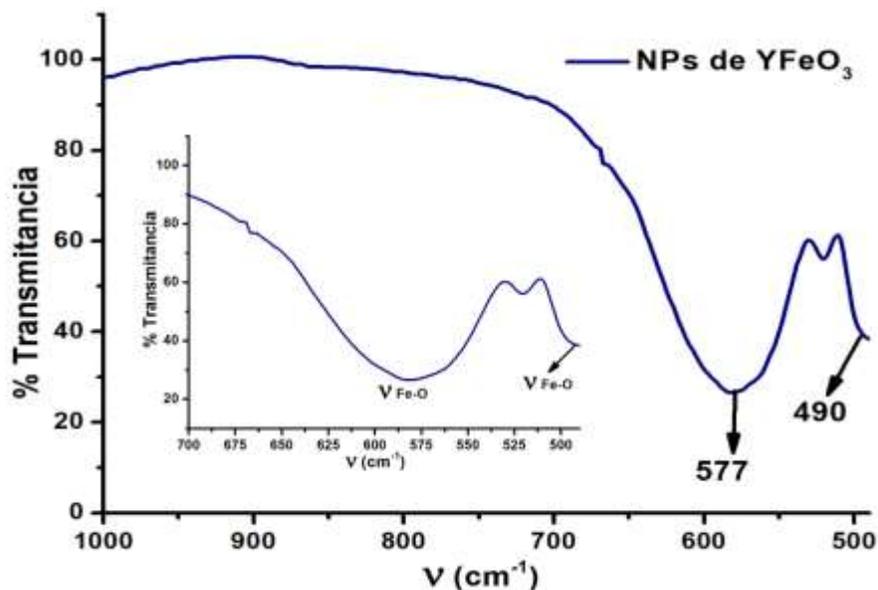


Figura 15. Espectro de TF-IR de las NPs de YFeO₃.

5.1.3- Caracterización de las NPs de YFeO₃ por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-Visible.

El espectro de absorción electrónica característico de las NPs de YFeO₃ fue obtenido directamente sobre los polvos por la técnica de reflectancia difusa, empleando un espectrofotómetro de fibra óptica *Ocen Optics* USB 2000.

En la figura 16 se observa un espectro de absorción con un máximo en 405 nm, 2 hombros en 450 nm y 500 nm y un borde de absorción en 590.

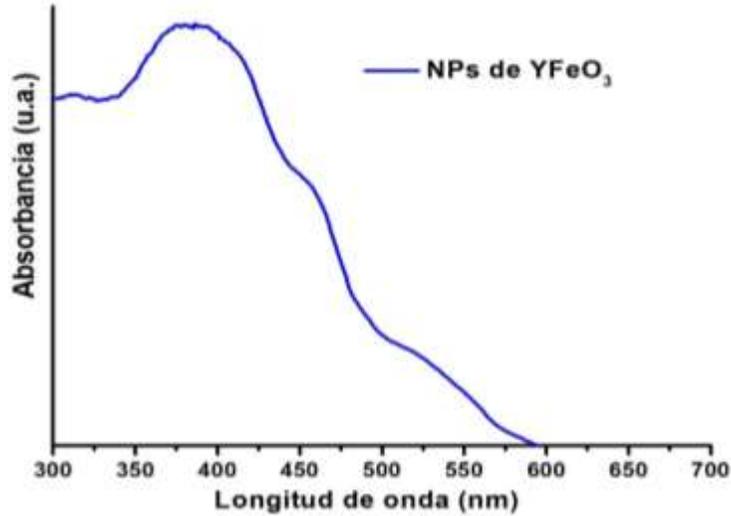


Figura 16. Espectro de absorción en la región UV-Vis de las NPs de YFeO₃, obtenido por la técnica de reflectancia difusa.

A partir del espectro de absorción electrónica se estimó el valor del band-gap óptico.

$$E_{g \text{ Optico}} = E_{g \text{ Real}} - E_b \quad (9).$$

En donde

E_g = *Band gap* óptico.

$E_{g \text{ Real}}$ = Es el *band gap* real.

E_b = Energía de enlace excitónica.

Para lo cual se empleó el método gráfico de Tauc. Este método se fundamenta en la siguiente expresión del fenómeno de absorción:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots(10).$$

En donde:

- h es la constante de Planck.
- α es el coeficiente de absorción.
- ν corresponde a la frecuencia de la radiación.

- A es una constante de proporcionalidad.
- E_g es la diferencia entre los valores de las bandas de conducción y de valencia.
- n es un exponente que depende de la naturaleza de la transición y puede adoptar valores de 1/2, 3/2, 2 o 3, en donde:
 - $n = 1/2$ para transiciones directas permitidas.
 - $n = 2$ para transiciones indirectas permitidas.

Para transiciones directas $n=1/2$, el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se dan para un mismo valor de cuasi-impulso. Este tipo de transiciones son típicos en materiales cristalinos. Por otro lado las transiciones indirectas no se dan para el mismo valor de cuasi-impulso, es necesario intervenir una tercera partícula capaz de aportar una diferencia de energía, tales partículas son los cuantos de vibración de la red o fonones. Este tipo de transiciones se observan en materiales amorfos.

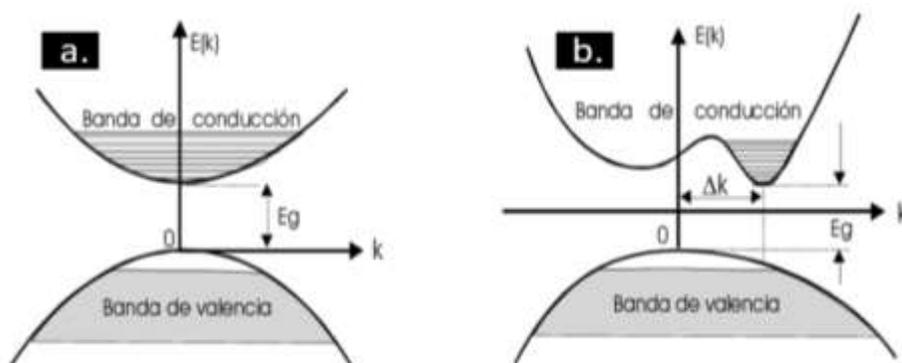


Figura 17. Transiciones ópticas posibles (directas e indirectas) entre la banda de valencia y de conducción.

El YFeO_3 es un semiconductor de *band-gap* directo, (figura 17-a) por lo que el valor del exponente en la formula será $n=1/2$ y se expresa como:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (11).$$

El valor de la brecha energética para las NPs de YFeO_3 fue de 2.5 eV, que es muy cercano al informado en la literatura para este compuesto [45], [46], [47]. El

grafico 18 muestra la pendiente generada por la ecuación de Tauc del espectro de absorción.

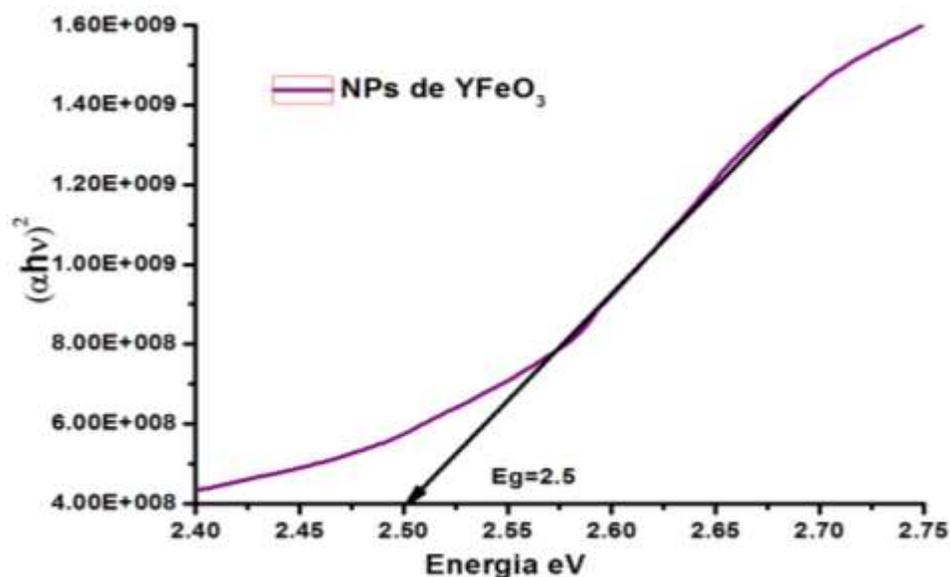


Figura 18. Gráfico de Tauc para las NPs de YFeO_3 .

5.1.4-Microscopía electrónica analítica de barrido (SEM-EDS) de las NPs de YFeO_3 .

Se llevó a cabo la microscopía electrónica analítica de barrido sobre una muestra de las NPs de YFeO_3 , en la figura 19-a) se presenta una micrografía en donde se puede observar que estas NPs poseen una morfología esferoide, por otro lado, en la figura 19-b) aparece su correspondiente espectro de dispersión de energía de rayos X (EDS) de las NPs de YFeO_3 y en las figuras 19-c, d y e) se presenta la distribución de los elementos químicos presentes en el material, corroborando la composición de la ortoferrita de hierro.

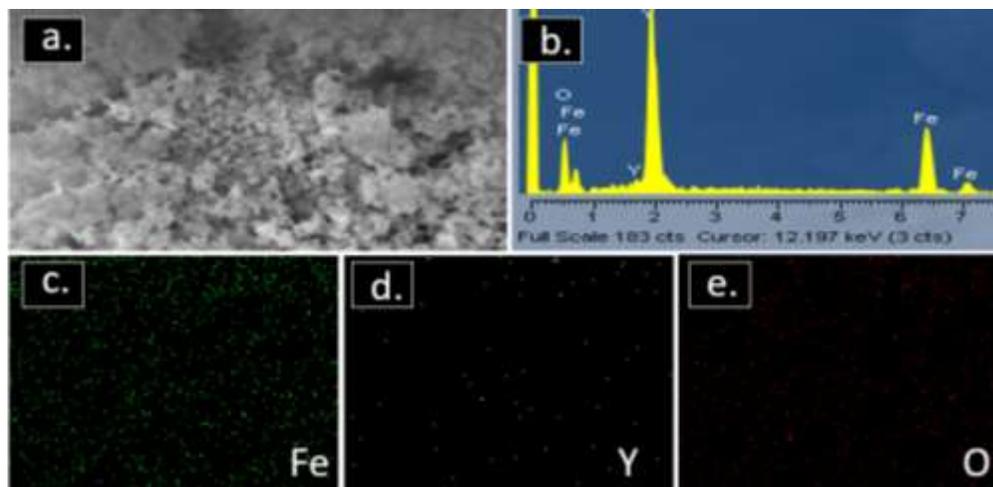


Figura 19. Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por EDS de las NPs de YFeO_3 .

5.1.5-Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las NPs de YFeO_3 .

Para obtener las micrografías de las nanopartículas de YFeO_3 se dispersaron 0.1g en 2 ml de etanol. La dispersión se colocó en baño ultrasónico durante un minuto con la finalidad de conseguir una dispersión homogénea de las NPs en el disolvente. Posteriormente, se tomaron 60 μL de la dispersión y se depositaron en una rejilla TEM de 300 meV. En la figura 20-1 se presenta una micrografía de una nanopartícula aislada de YFeO_3 , con un diámetro promedio de 66 nm, lo que coincide con lo obtenido por XRD. Un acercamiento de dicha NP permite observar los planos cristalinos, que en este caso corresponden con el plano (102) con 2.3 Å. Finalmente, en su correspondiente transformada rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés) se aprecian los planos (122), (202), (031) y (102), característicos de la ortoferrita de itrio YFeO_3 en fase hexagonal, corroborando la composición de dichas NPs.

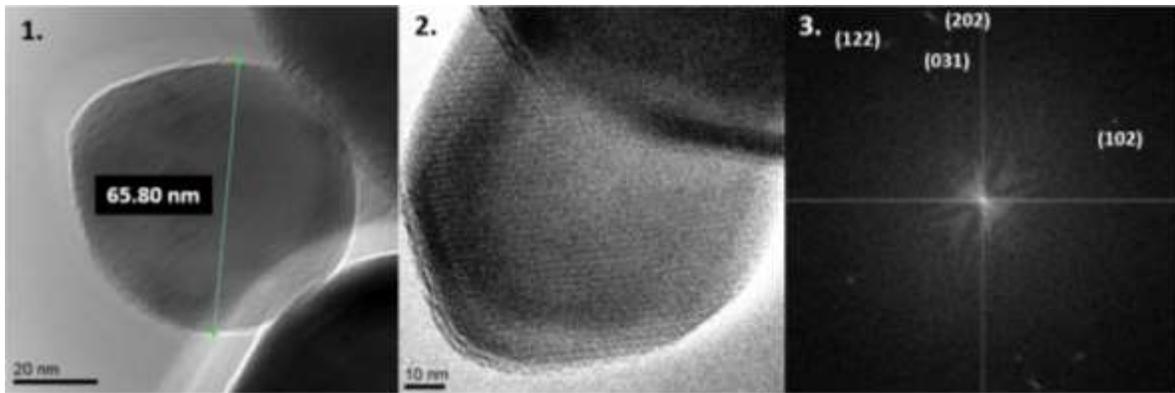


Figura 20 Micrografía representativa de las NPs de YFeO_3 y su correspondiente transformada rápida de Fourier.

5.2-Caracterización de las NPs de YMnO_3 .

5.2.1-Difracción de rayos X en polvo de las NPs de YMnO_3 .

El patrón de difracción de rayos X de las NPs de YMnO_3 se presenta en la figura 21. Todas las reflexiones corresponden con las informadas en la tarjeta cristalográfica 25-1079, para la perovskita YMnO_3 en fase hexagonal obtenida empleando la metodología descrita en la sección anterior. También se observa 2 pequeñas reflexiones marcadas con un asterisco que corresponden a los planos (332) y (661) del óxido de itrio.

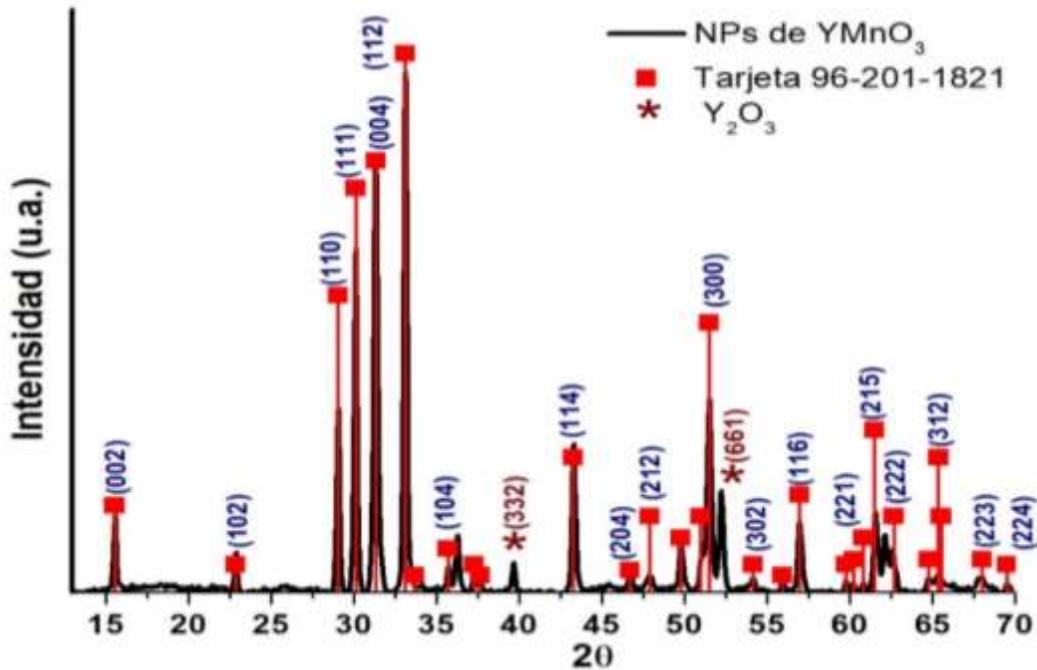
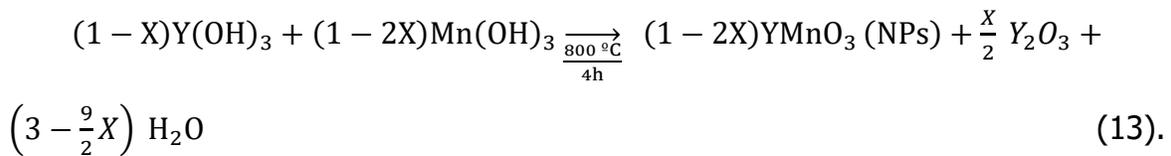
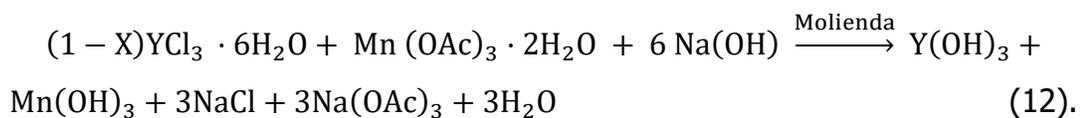


Figura 21 Difractograma de las NPs de $YMnO_3$, las líneas verticales en color rojo corresponden a las reflexiones del compuesto en fase hexagonal.

El producto obtenido de la molienda se calentó a 600, 800 y 1000 °C durante 4 h con la finalidad de eliminar el óxido de itrio, sin embargo en todos los casos se observó la presencia de este en los patrones de difracción de rayos X. Por lo tanto se propone que el equilibrio químico que se lleva a cabo es el siguiente:



El tamaño de cristalita para este sistema se determinó mediante el software XPowder y se corroboró aplicando la fórmula de Debye Scherrer, obteniendo un diámetro promedio de 42 nm.

5.2.2- Caracterización por espectroscopia Infrarroja y Raman de las NPs de $YMnO_3$.

Las NPs de YMnO_3 se caracterizaron por espectroscopias vibracionales Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y dispersión Raman. Los modos activos para el YMnO_3 en fase hexagonal, con grupo espacial $P6_3$ son 60:

$$\Gamma_{opt} = 10A_1 + 5A_2 + 10B_1 + 5B_2 + 15B_2 + 15E_2 \quad (14).$$

De estos modos vibracionales 38 son activos en Raman ($9A_1 + 14E_1 + 15E_2$); sin embargo experimentalmente solo se observan 9 modos, con simetrías: ($2A_1 + 4E_1 + 3E_2$).

En la figura 22 se presenta el espectro Raman de las NPs de YMnO_3 obtenido directamente sobre el polvo, empleando un láser de 532 nm y una potencia de 3.5 mW. Las 9 señales observadas coinciden con las informadas en la literatura.

Las señales en 693 y 464 cm^{-1} se atribuyen a los modos con simetría A_1 , 4 modos con simetría E_1 se observan en 349 , 420 , 543 , y 630 cm^{-1} y 3 modos con simetría E_2 se presentan a 142 , 219 y 306 cm^{-1} .

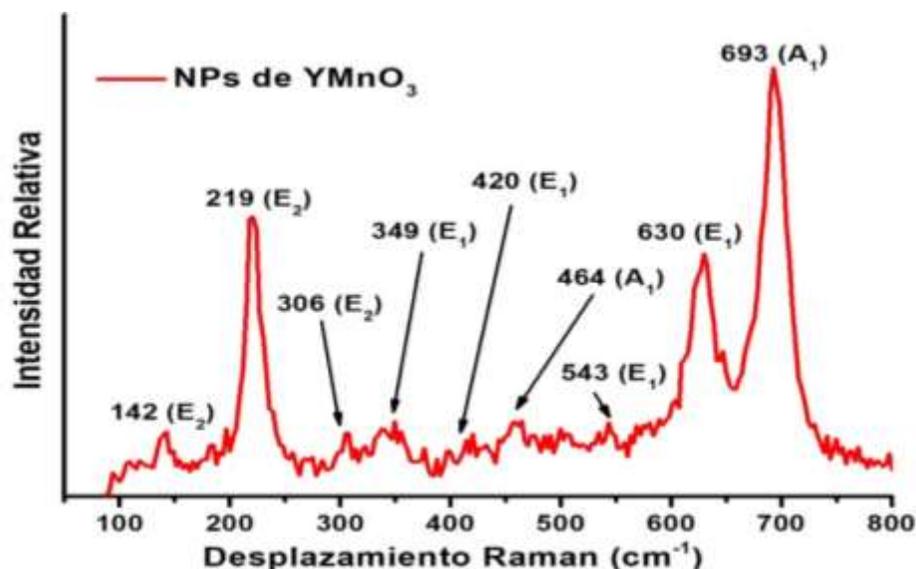


Figura 22. Espectro Raman de las NPs de YMnO_3 .

La señal más intensa a 693 cm^{-1} es característica de la fase hexagonal del YMnO_3 y corresponde a la vibración de los dos átomos de oxígeno apicales alrededor de los iones Mn^{3+} , a lo largo del eje c [48].

Por otro lado en el espectro FTIR del polvo formado por las NPs de YMnO_3 mostrado en la figura 23, presenta 3 señales en 646 , 564 y 489 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del Y-Mn y Mn-O respectivamente [49]. La señal a 646 cm^{-1} corresponde al ν_{as} Y-Mn y la señal a 564 cm^{-1} a la ν_{s} .

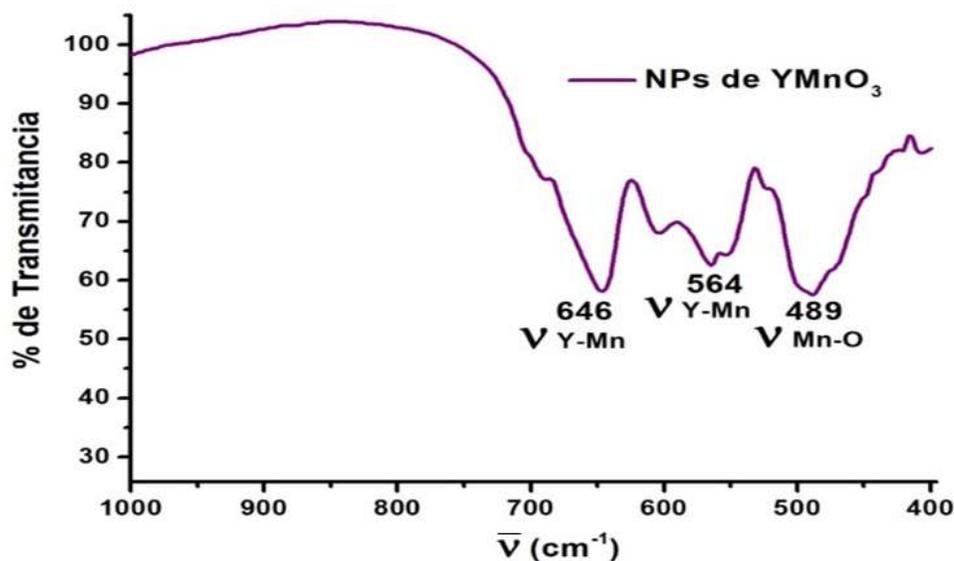


Figura 23 Espectro TF-IR de las NPs de YMnO_3 obtenidas a temperatura ambiente.

5.2.3- Caracterización de las NPs de YMnO_3 por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-Visible.

El espectro de absorción electrónica de las NPs de YMnO_3 , fue obtenido por la técnica de reflectancia difusa, empleando un espectrofotómetro de fibra óptica Ocen Optics USB 2000. En la figura 24 se presenta un espectro de absorción característico de las NPs obtenidas que va de los 400 nm hasta los 487 nm.

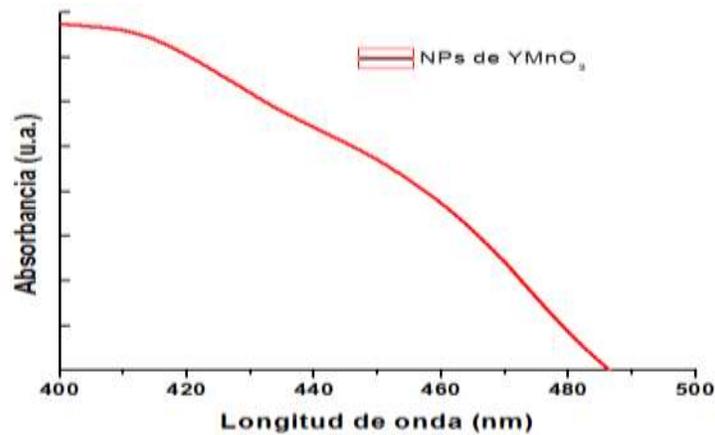


Figura 24 Espectros de absorción en la región UV-Vis de las NPs de $YMnO_3$, obtenidas por la técnica de reflectancia difusa.

A partir del espectro de absorción se estimó el valor del *band-gap* óptico, empleando el método gráfico de Tauc (Ecuación 10). Debido a que este compuesto presenta transiciones directas permitidas con un valor empleado en la ecuación de $n=2$

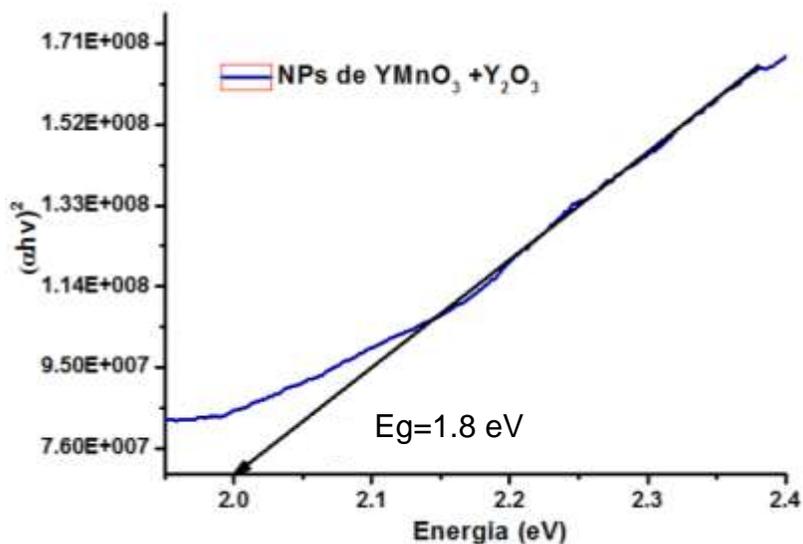


Figura 25 Gráfico de Tauc para las NPs de $YMnO_3$.

El valor de la brecha energética para las NPs de $YMnO_3$ fue de 1.8 eV, que es el correspondiente al reportado en la literatura para este compuesto [50], [51]. El

grafico 25 muestra la pendiente generada por la ecuación de Tauc del espectro de absorción.

5.2.4-Microscopia electrónica analítica de barrido (SEM-EDS) de las NPs de YMnO_3 .

Las micrografías de las NPs de YMnO_3 , muestran que la mayoría de éstas presentan una morfología esferoide, las cuales se encuentran aglomeradas. La figura 26 muestra el espectro de dispersión de energía de las NPs de YMnO_3 a 6 μm , en donde se observa la presencia de itrio, manganeso y oxígeno.

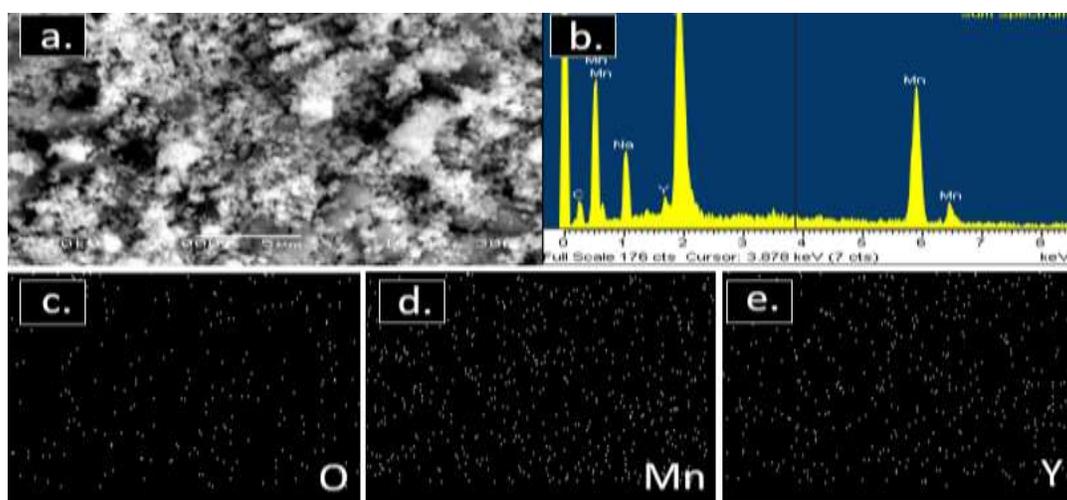


Figura 26. Espectro de dispersión de energía de las NPs de YMnO_3 y su análisis elemental.

5.2.5-Microscopia electrónica de transmisión (TEM) de las NPs de YMnO_3 .

Para obtener las micrografías de las nanopartículas de YMnO_3 se siguió el procedimiento descrito para las NPs de YFeO_3 . Se tomaron 60 μL de la dispersión y se depositaron en una rejilla para TEM. En la figura 27 a se presenta una micrografía de una nanopartícula de YMnO_3 aislada, con una morfología alargada con dimensiones de 18 X 45 nm. En la figura 27 b, se observa una micrografía de alta resolución en donde se puede distinguir los planos cristalinos que en este caso

es de 2.83 \AA que corresponde al plano (004). En 27 c se presenta su correspondiente transformada rápida de Fourier (FFT), en donde se observan las distancias interplanares correspondientes a los planos (002), (004) y (105) de la manganita de itrio, YMnO_3 , en fase hexagonal.

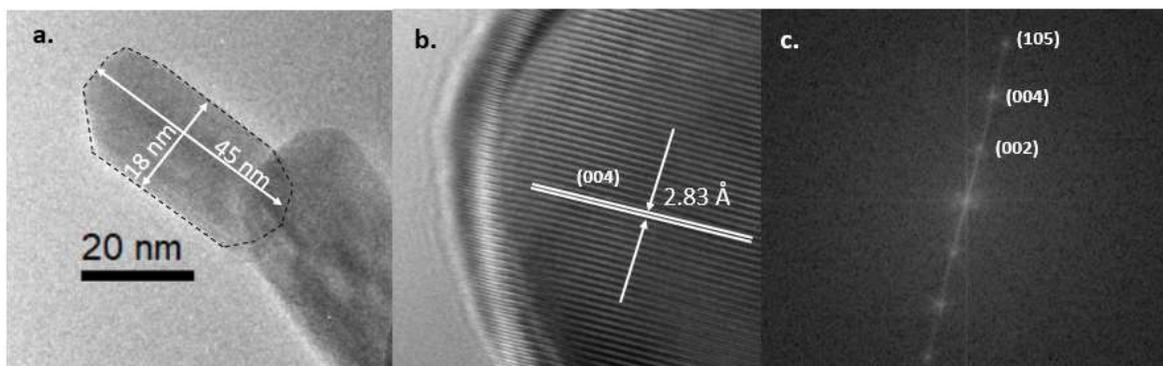


Figura 27 Micrografía representativa de las NPs de YMnO_3 y su correspondiente transformada rápida de Fourier.

5.3-Caracterización magnética.

Las NPs de YFeO_3 obtenidas en este trabajo de tesis, presentan una curva de histéresis magnética (M vs H), obtenida a temperatura ambiente, característica de un comportamiento ferrimagnético. La curva de histéresis magnética, presentada en la figura 28, se encuentra bien definida con un valor de magnetización de saturación de $M_s=1.9 \text{ emu/g}$ y un campo coercitivo $H_c=32 \text{ Oe}$. El valor de M_s es muy bajo y es asociado a los cationes Fe^{3+} de la ortoferrita de hierro, en un ambiente octaédrico y el valor relativamente alto del H_c se encuentra relacionado con el tamaño de partícula, que en este caso es de 62 nm .

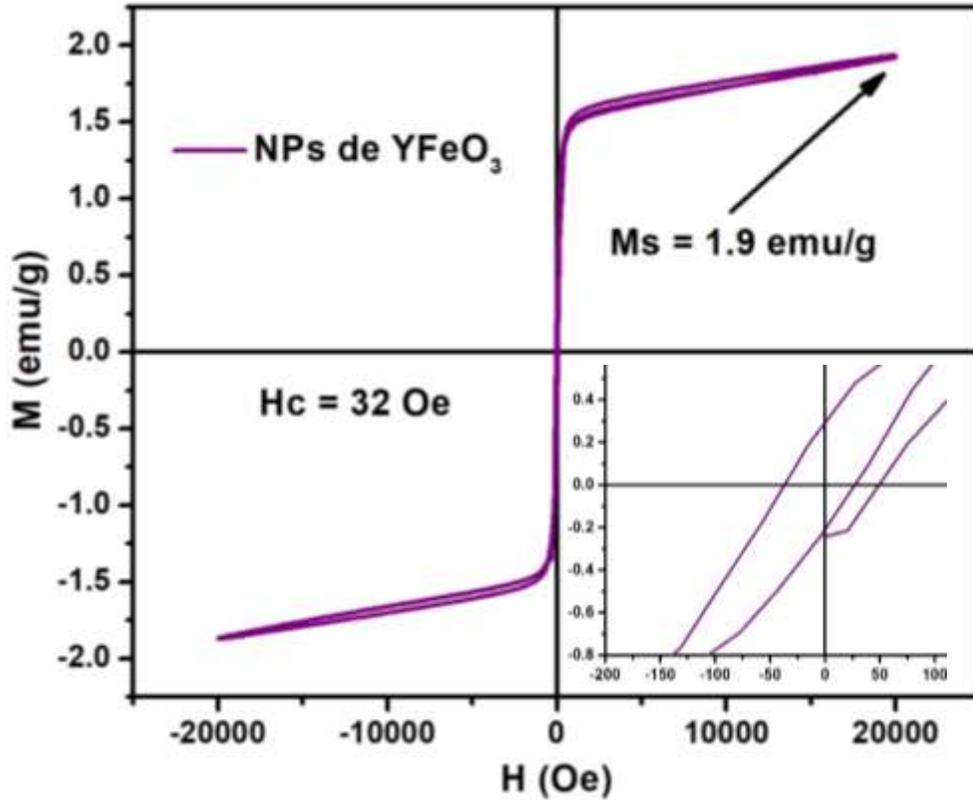


Figura 28. Curva de histéresis magnética de las NPs de YFeO₃ a temperatura ambiente.

Por otro lado, el comportamiento magnético observado en las NPs de YMnO₃, obtenidas en esta tesis (figura 29), es de tipo paramagnético con una magnetización máxima de 0.5 emu/g, lo que sugiere que la temperatura de Curie se encuentra por debajo de la temperatura ambiente y además no es suficiente para mantener un estado magnético ordenado, en los spines del catión Mn³⁺.

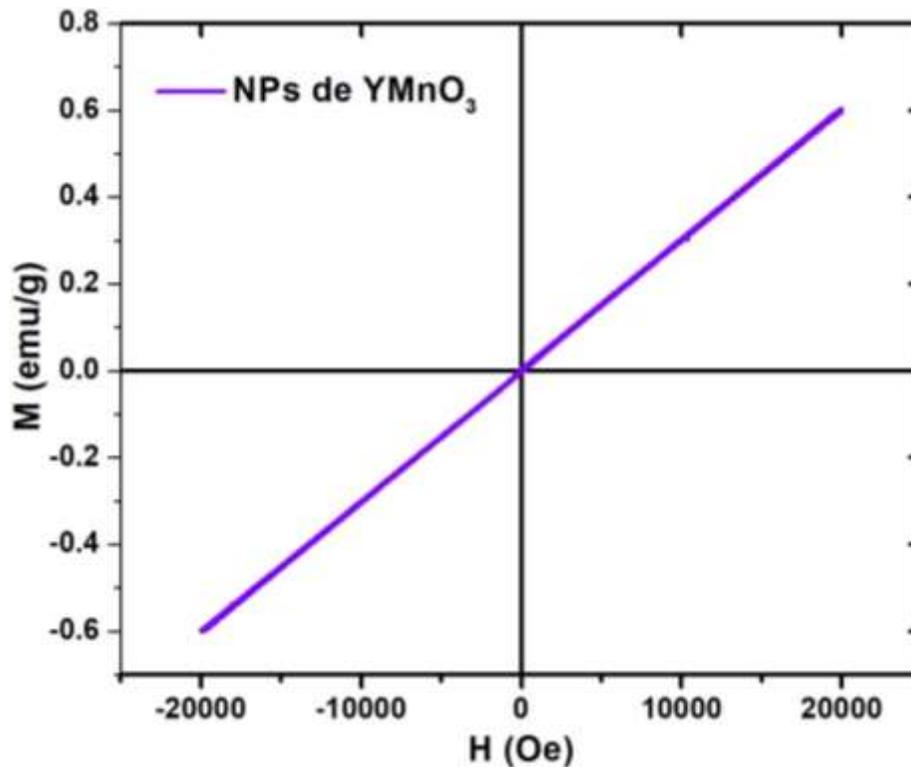


Figura 29. Curva de magnetización para las NPs de YMnO₃ a temperatura ambiente.

5.4-Evaluación del comportamiento eléctrico.

El comportamiento eléctrico de las NPs de YFeO₃ y YMnO₃ se determinó empleando el prototipo de celda fotovoltaica descrito en la sección anterior (Figura 12) y utilizando el método colineal de 4 puntas. Es importante recordar que una celda fotovoltaica es un dispositivo capaz de convertir la energía proveniente de la radiación solar en energía eléctrica. Cuando conectamos una celda solar a una carga y la célula está iluminada, se produce una diferencia de potencial en extremos de la carga y circula una corriente por ella conocida como efecto fotovoltaico. La corriente entregada a una carga por una célula solar es el resultado neto de dos componentes internas de corriente que se oponen, estas son:

- Corriente de iluminación: Debida a la generación de portadores de carga que produce la luz.
- Corriente de oscuridad: Debida a la recombinación de portadores de carga que produce el voltaje externo necesario para poder entregar energía a la carga.

Los fotones serán los que formarán, al romper el enlace, los pares electrón-hueco y debido al campo eléctrico producido por la unión de materiales en la celda de tipo P y N, se separan antes de poder recombinarse formándose así la corriente eléctrica que circula por la celda y la carga aplicada.

La curva de densidad de corriente (J) vs voltaje (V), en donde J es igual a:

$$J = \frac{I}{S} [=] \frac{A}{m^2} \quad (15).$$

siendo S el área de la película igual a $2.06 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, que para ambos casos fue de 200 mm^2 , I la intensidad de corriente.

Una celda fotovoltaica representa pares de valores de tensión e intensidad en los que puede encontrarse funcionando. Los valores característicos son los siguientes:

- Voltaje de circuito abierto (V_{oc}): Es el máximo valor de tensión en extremos de la celda y se produce cuando ésta no se encuentra conectada a ninguna carga.
- Corriente de cortocircuito (I_{sc}): Es el valor máximo de corriente que circula por una célula fotovoltaica y se da cuando la celda está en cortocircuito.

Como se mencionó en el capítulo 4 la densidad de corriente vs voltaje fue estimada en presencia de luz y de oscuridad y se presenta en la figura 30.

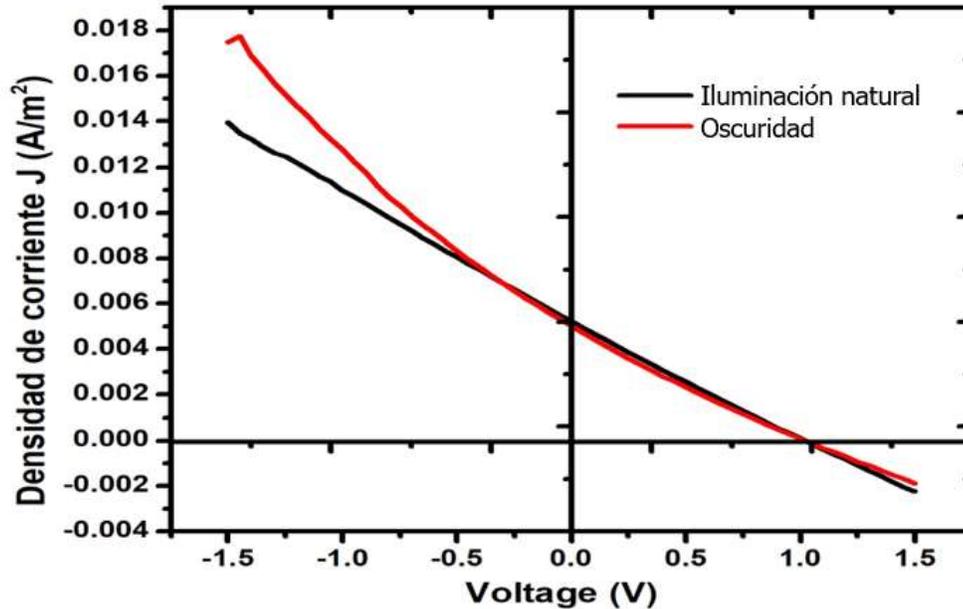


Figura 30. Gráfico de J vs V formado por las NPs y el polímero PEDOT-PSS.

En la gráfica se observa que el comportamiento en condiciones de oscuridad genera mayor densidad de corriente que en condiciones de iluminación natural. Este comportamiento es característico en sistemas que presentan propiedades fotovoltaicas. Las curvas no son simétricas en el eje x (no pasa por el origen), esto sugiere que las NPs utilizadas no son ambipolares, por lo que la corriente no fluirá igual desde el ánodo al cátodo, o viceversa. Por otro lado el material no presenta acumulación de carga ya que las curvas no tienen un cambio de pendiente repentino durante el barrido de voltaje, por lo que asumimos que la capa activa del dispositivo es homogénea y el contacto es óhmico.

El dispositivo formado por NPs de $YMnO_3$, muestra un comportamiento similar al anterior, en donde en condiciones de oscuridad genera prácticamente la misma densidad de corriente que en presencia de iluminación natural, también se le atribuye un comportamiento no ambipolar figura 31. El hecho de que la corriente transportada en condiciones de iluminación y oscuridad sea similar, no necesariamente implica que el dispositivo no tenga un comportamiento fotovoltaico. Se deben obtener los valores de Voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y de Corriente de cortocircuito (I_{sc}). Los valores de corriente de corto circuito y voltaje

de circuito abierto obtenidos de las curvas de J vs V se presentan en la tabla 2. Adicionalmente estos valores también se obtuvieron con base en mediciones en el simulador solar QUESA-1200 y se compararon. Es importante considerar que los dispositivos evaluados no presentan optimización en su estructura, únicamente se evaluó el comportamiento del sistema polímero-NPs que es el objetivo del presente estudio.

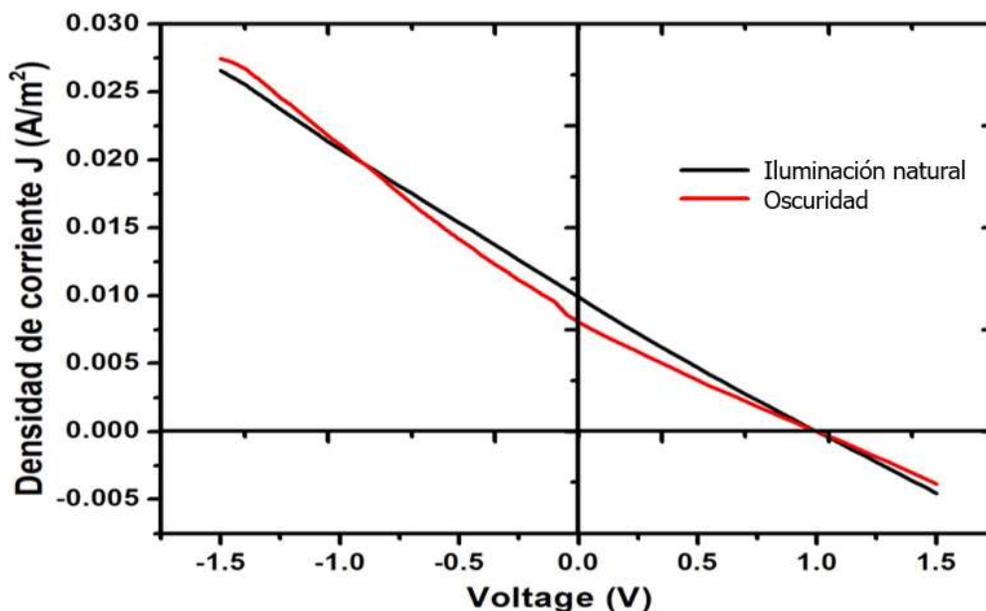


Figura 31. Gráfico de J vs V formado por NPs de $YMnO_3$ y polímero PEDOT-PSS.

Tabla 2. Valores correspondientes a corriente de corto circuito y voltaje de circuito abierto para los sistemas formados por NPs de $YFeO_3$ y $YMnO_3$.

Sistema.	Corriente de corto circuito (A/m^2)		Voltaje de circuito abierto (V).	
	Luz	Oscuridad	Luz	Oscuridad
Dispositivo conformado por NPs de $YFeO_3$	1.03	1.03	0.005	0.005
Dispositivo conformado por NPs de $YMnO_3$	1.47	1.47	0.01	0.08

En la tabla anterior se puede observar que el dispositivo formado por NPs de YMnO_3 presenta un mayor voltaje de circuito abierto con una diferencia de 0.02 V. Por lo que tiene una mayor eficiencia respecto al formado por NPs de YFeO_3 .

Tabla 3. Factores que influyen en el comportamiento eléctrico entre los sistemas estudiados.

	YFeO_3	YMnO_3
Catión magnético, radio iónico, geometría y configuración electrónica	Fe (III), (64.5 pm) Octaédrico $3d^5 4s^0$	Mn(III), (58 pm) BPT $3d^4 4s^0$
Estructura cristalina	Ortorrónica	Hexagonal
Tamaño de NPs	64 nm	42 nm
<i>Band-gap</i>	2.5 eV	1.8 eV

El alejamiento de una simetría ideal de los sistemas estudiados o la distorsión de la red cristalina, depende fuertemente del ion diamagnético esto implica que la posición de las bipirámides trigonales y octaedros de la estructura cristalina tiendan a inclinarse por la separación del ion diamagnético o su acercamiento. Estas variaciones de la geometría dentro de la estructura cristalina, en adición con los factores que se presentan en la tabla 3, dan origen al diferente comportamiento eléctrico y magnético de ambos sistemas.

Como se mencionó previamente la fuente principal del comportamiento ferrimagnético de la perovskita de YFeO_3 , depende de la interacción de super-intercambio Fe-O-Fe.

5.5.-Eficiencia cuántica de los dispositivos.

La eficiencia cuántica externa de los dispositivos estudiados en función de la longitud de onda expuesta se determinó empleando un simulador cuántico QUESA-1200. En la figura 32 se presenta la comparación de las gráficas de ambos dispositivos, se pueden observar 4 máximos de eficiencia en 400, 575, 660 y 1080 nm.

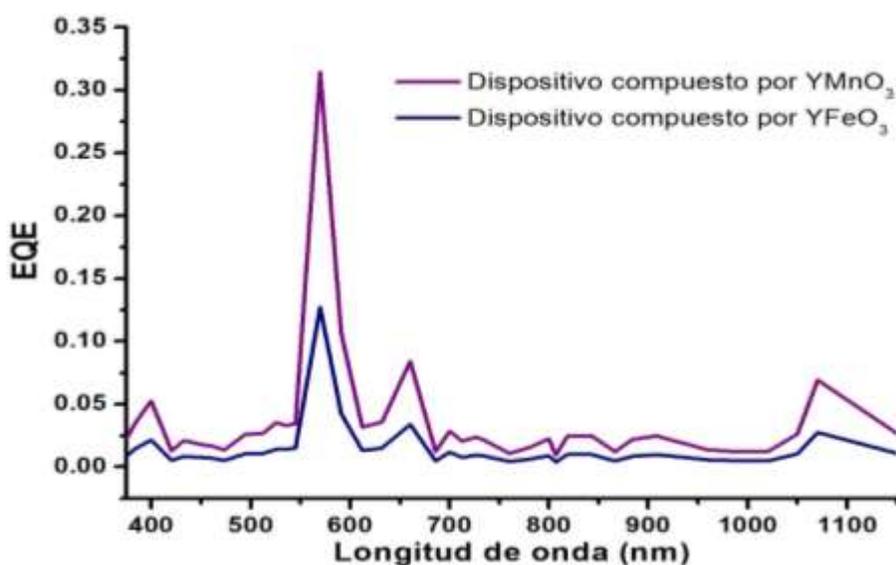


Figura 32. Gráfico de EQE vs longitud de onda para los dispositivos conformados por NPs de YMnO₃ e YFeO₃.

La máxima eficiencia para ambos sistemas se encuentra a 575 nm, siendo 2.6 veces más eficiente el dispositivo formado por las NPs de YMnO₃ que el de YFeO₃. En algunos casos los fotones pueden no ser aprovechados para la creación de energía eléctrica por diferentes razones:

- Los fotones que tienen energía inferior al ancho de banda prohibida del semiconductor atraviesan el semiconductor sin ceder su energía para crear pares electrón-hueco.

- Aunque un fotón tenga una energía mayor o igual al ancho de banda prohibida puede no ser aprovechado ya que una celda no tiene la capacidad de absorberlos a todos.
- Además, los fotones pueden ser reflejados en la superficie de la celda.
- Este comportamiento tiene que ver con el *band gap* y esto influirá en la eficiencia de los dispositivos.

Los valores de eficiencia dependen principalmente del sistema estudiado, el polímero PEDOT-PSS y el tamaño de las NPs.

El comportamiento observado se puede atribuir a la energía de brecha prohibida de las NPs, el valor correspondiente para el YMnO_3 es de 1.8 eV (689 nm) y para el YFeO_3 de 2.5 eV (496 nm), por lo que este puede ser un factor que influye directamente en éste tipo mediciones y se podría esperar una mejor respuesta por parte del sistema formado por YMnO_3 .

6.-Conclusiones.

Se sintetizaron de manera satisfactoria NPs de YFeO_3 en fase ortorrómbica, con un diámetro promedio de cristalita de 64 nm. De la misma manera, se sintetizaron NPs de YMnO_3 en fase hexagonal, con diámetros promedio de 42 nm.

El método de síntesis empleado es amigable con el medio ambiente, reproducible, de bajo costo y sencillo, en comparación con otros métodos informados en la literatura, para la obtención de NPs de YFeO_3 y de YMnO_3 .

Todas las técnicas espectroscópicas y de microscopia empleadas en la caracterización de las NPs, objeto de estudio de este trabajo, corroboran la presencia de las fases obtenidas

Las desviaciones de la simetría ideal de las perovskitas pueden dar lugar a un numeroso conjunto de compuestos, con simetría distinta a la cúbica. Esta desviación puede cuantificarse con el factor de tolerancia de Goldschmidt. Para $t=1$ cabe esperar una simetría cúbica. A medida que este valor disminuye, la

estructura se va distorsionando más. En el caso de la perovskita de YFeO_3 , se presenta la compresión de los enlaces Fe-O y la elongación de los enlaces Y-O. En esta situación, la estructura tiende a girar los octaedros para aliviar las tensiones provocadas por la diferencia en los tamaños de los cationes.

En el caso de la perovskita de YMnO_3 se estabilizó una simetría hexagonal, que produce la situación contraria, es decir que se alargan los enlaces Mn-O y se comprimen los enlaces Y-O. Dichas variaciones estructurales son las responsables del comportamiento magnético observado en los sistemas estudiados; ferrimagnético para YFeO_3 y paramagnético para YMnO_3 .

En cuanto a la conducción eléctrica, el dispositivo formado por las NPs de YMnO_3 presenta un mejor comportamiento fotovoltaico, este comportamiento se atribuye a la energía del *band gap* óptico de dichas NPs (1.8 eV).

7.-Bibliografía.

- [1] S.N. Achary, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, 4 - Multiferric Materials, Editor(s): S. Banerjee, A.K. Tyagi, Functional Materials, Elsevier, **2012**, Pages 155-191, ISBN 9780123851420
- [2] Moritz Kölbach, Sebastian Fiechter, Roel van de Krol, Peter Bogdanoff, Evaluation of electrodeposited α - Mn_2O_3 as a catalyst for the oxygen evolution reaction, *Catalysis Today*, Volume 290, **2017**, Pages 2-9, ISSN 0920-5861.
- [3] Yuewei Zhang, Jingxia Yang, Jianfeng Xu, Qiuyue Gao, Zhanglian Hong, Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic $YFeO_3$ and their visible-light photocatalytic activities, *Materials Letters*, Volume 81, **2012**, Pages 1-4, ISSN 0167-577X.
- [4] Aboalqasim Alqat, Zohra Gebrel, Vladan Kusigerski, Vojislav Spasojevic, Marian Mihalik, Matus Mihalik, Jovan Blanusa, Synthesis of hexagonal $YMnO_3$ from precursor obtained by the glycine–nitrate process, *Ceramics International*, Volume 39, Issue 3, **2013**, Pages 3183-3188, ISSN 0272-8842.
- [5] M. Rajendran, A.K. Bhattacharya, Nanocrystalline orthoferrite powders: Synthesis and magnetic properties, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 26, Issue 16, **2006**, Pages 3675-3679, ISSN 0955-2219.
- [6] Yuewei Zhang, Jingxia Yang, Jianfeng Xu, Qiuyue Gao, Zhanglian Hong, Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic $YFeO_3$ and their visible-light photocatalytic activities, *Materials Letters*, Volume 81, **2012**, Pages 1-4, ISSN 0167-577X.
- [7] Zalak Joshi, Davit Dhruv, K.N. Rathod, Keval Gadani, A.D. Joshi, P.S. Solanki, N.A. Shah, Magnetolectric Properties of Nanostructured $YMnO_3$ Prepared by Sol–Gel Technique, *Materials Today: Proceedings*, Volume 5, Issue 3, Part 3, **2018**, Pages 9922-9926, ISSN 2214-7853.
- [8] U. Adem, N. Mufti, A.A. Nugroho, G. Catalan, B. Noheda, T.T.M. Palstra, Dielectric relaxation in $YMnO_3$ single crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 638, **2015**, Pages 228-232, ISSN 0925-8388.
- [9] Wu, A., Shen, H., Xu, J., Jiang, L., Luo, L., Yuan, S., Cao, S., Zhang, H. Preparation and magnetic properties of $RFeO_3$ nanocrystalline powders (**2011**) *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59 (1), pp. 158-163. Cited 19 times.
- [10] S.B. Yang, C.A. Wang, Y. Li, Y. Chen, A.H. Zhang, M. Zeng, Z. Fan, X.S. Gao, X.B. Lu, J.-M. Liu, Hexagonal $YMnO_3$ films as promising ultraviolet photodetectors, *Ceramics International*, Volume 45, Issue 3, **2019**, Pages 3239-3243, ISSN 0272-8842.
- [11] Cheong, S.W., Talbayev, D., Kiryukhin, V., Saxena, A. (**2018**) *npj Quantum Mater.*, 3, p. 19. Cited 1 time.
- [13] Molecule Derived Synthesis of Nanocrystalline $YFeO_3$ and Investigations on Its Weak Ferromagnetic Behavior Sanjay Mathur, Michael Veith, Rasa Rapalaviciute, Hao Shen, Gerardo F. Goya, Waldir L. Martins Filho, and Thelma S. Berquo§ *Chemistry of Materials* **2004** 16 (10), 1906-1913 DOI: 10.1021/cm0311729

- [14] S. Quezel, J. Rossat-Mignod, E.F. Bertaut, Magnetic Structure of rare earth orthomanganites - 1. YMnO₃, *Solid State Communications*, Volume 14, Issue 10, 1974, Pages 941-945, ISSN 0038-1098
- [15] Bertaut, E.F., Mercier, M. Structure magnetique de MnYO₃ (**1963**) *Physics Letters A*, 5 (1), pp. 27-29. Cited 110 times
- [16] A.S.H. Makhlof, 1 - Current and advanced coating technologies for industrial applications, Editor(s): Abdel Salam Hamdy Makhlof, Ion Tiginyanu, In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Nanocoatings and Ultra-Thin Films, Woodhead Publishing, **2011**, Pages 3-23, ISBN 9781845698126.
- [17] D.A.H. Hanaor, G. Triani, C.C. Sorrell, Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films, *Surface and Coatings Technology*, Volume 205, Issue 12, **2011**, Pages 3658-3664, ISSN 0257-8972.
- [18] S.F. Wang, H. Yang, T. Xian, X.Q. Liu, Size-controlled synthesis and photocatalytic properties of YMnO₃ nanoparticles, *Catalysis Communications*, Volume 12, Issue 7, **2011**, Pages 625-628, ISSN 1566-7367
- [19] Yu Chen, Yan Ma, Zhoufu Wang, Xitang Wang, Hao Liu, Gary J. Cheng, Molten salt synthesis of YMnO₃ powder with high near-infrared reflectivity, *Materials Letters*, Volume 229, **2018**, Pages 171-173, ISSN 0167-577X.
- [20] Z. Branković, G. Branković, M. Počuča-Nešić, Z. Marinković Stanojević, M. Žunić, D. Luković Golić, R. Tararam, M. Cilense, M.A. Zaghete, Z. Jagličić, M. Jagodič, J.A. Varela, Hydrothermally assisted synthesis of YMnO₃, *Ceramics International*, Volume 41, Issue 10, Part B, **2015**, Pages 14293-14298, ISSN 0272-8842.
- [21] B. Raneesh, A. Saha, Nandakumar Kalarikkal, Effect of gamma radiation on the structural, dielectric and magnetoelectric properties of nanostructured hexagonal YMnO₃, *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 89, **2013**, Pages 28-32, ISSN 0969-806X.
- [22] Tommaso Addabbo, Francesco Bertocci, Ada Fort, Michele Gregorkiewitz, Marco Mugnaini, Roberto Spinicci, Valerio Vignoli, Gas sensing properties of YMnO₃ based materials for the detection of NO_x and CO, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 244, **2017**, Pages 1054-1070, ISSN 0925-4005.
- [23] R. Dhinesh Kumar, R. Jayavel, Low temperature hydrothermal synthesis and magnetic studies of YMnO₃ nanorods, *Materials Letters*, Volume 113, **2013**, Pages 210-213, ISSN 0167-577X.
- [24] C. Balamurugan, D.-W. Lee, Perovskite hexagonal YMnO₃ nanopowder as p-type semiconductor gas sensor for H₂S detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 221, **2015**, Pages 857-866, ISSN 0925-4005.
- [25] Aijun Han, Mingquan Ye, Minchun Zhao, Juanjuan Liao, Tingting Wu, Crystal structure, chromatic and near-infrared reflective properties of iron doped YMnO₃ compounds as colored cool pigments, *Dyes and Pigments*, Volume 99, Issue 3, **2013**, Pages 527-530, ISSN 0143-7208.
- [26] A. Turut, M. Coşkun, F.M. Coşkun, O. Polat, Z. Durmuş, M. Çağlar, H. Efeoğlu, The current-voltage characteristics of the ferroelectric p-YMnO₃ thin film/bulk p-Si

heterojunction over a broad measurement temperature range, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 782, **2019**, Pages 566-575, ISSN 0925-8388.

[27] Zalak Joshi, Davit Dhruv, K.N. Rathod, Hetal Boricha, Keval Gadani, D.D. Pandya, A.D. Joshi, P.S. Solanki, N.A. Shah, Low field magnetoelectric studies on sol-gel grown nanostructured YMnO₃ manganites, *Progress in Solid State Chemistry*, Volume 49, **2018**, Pages 23-36, ISSN 0079-6786.

[28] A. Moure, T. Hungría, A. Castro, J. Galy, O. Peña, J. Tartaj, C. Moure, Doping influence on the stability of YMnO₃ orthorhombic perovskite obtained by mechanosynthesis, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 133, Issues 2–3, **2012**, Pages 764-771, ISSN 0254-0584.

[29] Pradeep Sherikar, Baburao N Sherikar, Synthesis Of Yttrium Ferrite (YFeO₃) By Solution Combustion Synthesis Using Alanine As A Fuel, *Materials Today: Proceedings*, Volume 4, Issue 10, **2017**, Pages 10792-10797, ISSN 2214-7853.

[30] P.V. Coutinho, F. Cunha, Petrucio Barrozo, Structural, vibrational and magnetic properties of the orthoferrites LaFeO₃ and YFeO₃: A comparative study, *Solid State Communications*, Volume 252, **2017**, Pages 59-63, ISSN 0038-1098.

[31] Irfan H. Lone, Jahangeer Ahmed, Tokeer Ahmad, Reverse Micellar Synthesis, Characterization, Magnetic and Ferroelectric Properties of YFeO₃ Nanoparticles, *Materials Today: Proceedings*, Volume 5, Issue 7, Part 2, **2018**, Pages 15303-15310, ISSN 2214-7853.

[32] O. Rosales-González, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, A.M. Bolarín-Miró, Crystal structure and multiferroic behavior of perovskite YFeO₃, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 13, **2018**, Pages 15298-15303, ISSN 0272-8842.

[33] Bipul Deka, S. Ravi, A. Perumal, D. Pamu, Effect of Mn doping on magnetic and dielectric properties of YFeO₃, *Ceramics International*, Volume 43, Issue 1, Part B, **2017**, Pages 1323-1334, ISSN 0272-8842.

[34] Lokesh Suthar, Falguni Bhadala, M. Roy, The impact of Bi³⁺ substitution for Y³⁺ cation on structural, topographical, electrical and thermal behaviour of YFeO₃, *Ceramics International*, Volume 45, Issue 16, **2019**, Pages 20891-20899, ISSN 0272-8842.

[35] Xiaomeng Lü, Jimin Xie, Huoming Shu, Jun Liu, Changqing Yin, Jiamin Lin, Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO₃ and study of its photoactivity, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 138, Issue 3, **2007**, Pages 289-292, ISSN 0921-5107.

[36] James, S. L., Adams, C. J., Bolm, C., Braga, D., Collier, P., Frišćić, T., ... & Krebs, A. (2012). Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews*, 41(1), 413-447.

[37] Baláž, P., Achimovičová, M., Baláž, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J. M., ... & Kumar, R. (**2013**). Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7571-7637.

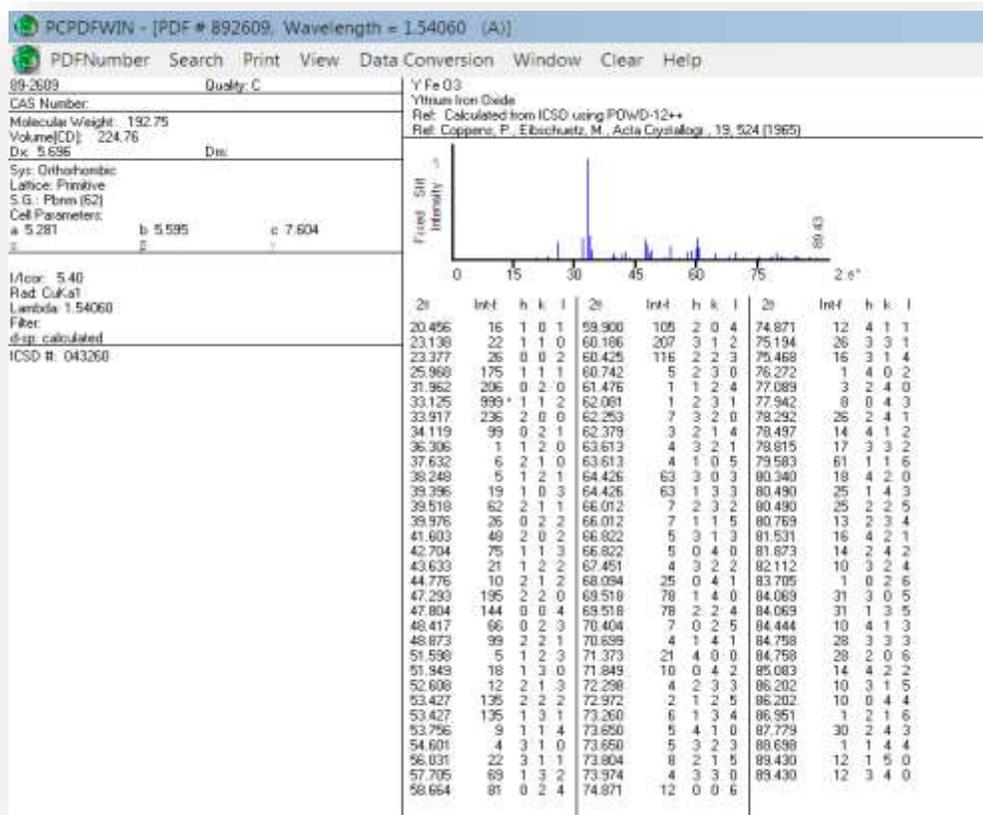
- [39] Rodríguez, V. A. P. Mecano Síntesis. Revista de Investigación de Física, 1(01).
- [40] María Teresa Ramírez Palma, Rafael Huirache Acuña, Guillermo Espinosa Acosta y Genoveva Hernández Padrón, Estado del arte del proceso sol-gel en México, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, México, **2009**.
- [41] Alberto E. Azor Lafarga, José M^a González Calbet ,Clément Sánchez, Estrategias de síntesis sencillas para la obtención de nanoóxidos complejos: variaciones composicionales mediante procesos de una sola etapa, Madrid, **2018**.
- [42] Zanella, Rodolfo. Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología. (**2014**). 5. 10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167.
- [43] Vázquez-Olmos, AR, Sánchez-Vergara, ME, Fernández-Osorio, AL et al. J Clust Sci (**2018**), *Springer US* 1572-8862.
- [44] Bhagyashree S. Nagrare, Shankar S. Kekade, Balu Thombare, Raghavendra V. Reddy, Shankar I. Patil, Hyperfine interaction, Raman and magnetic study of YFeO₃ nanocrystals, Solid State Communications, Volume 280, **2018**, Pages 32-38, ISSN 0038-1098.
- [45] María Isabel Díez-García, Verónica Celorrio, Laura Calvillo, Devendra Tiwari, Roberto Gómez, David J. Fermín, YFeO₃ Photocathodes for Hydrogen Evolution, Electrochimica Acta, Volume 246, **2017**, Pages 365-371, ISSN 0013-4686.
- [46] P. Tang , H. Chen , F. Cao , G. Pan. Magnéticamente recuperable y visible de luz impulsada nanocrystalinos YFeO₃ fotocatalizadores Catal. Sci. Technol. , 1 (**2011**) , pp. 1145 – 1148.
- [47] W. Wang , S. Li , Y. Wen , M. Gong , L. Zhang , Y. Yao , Y. Chen Síntesis y caracterización de TiO₂ / YFeO₃ y su oxidación fotocatalítica del benceno gaseoso Acta Physico-Chimica Sin. , 24 (**2008**) , págs. 1761 – 1766.
- [48] I. Iliescu, M. Boudard, L. Rapenne, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, MOCVD selective growth of orthorhombic or hexagonal YMnO₃ phase on Si(100) substrate, Applied Surface Science, Volume 306, **2014**, Pages 27-32, ISSN 0169-4332.
- [49] Muneeswaran, M., Jang, JW, Choi, BC et al. J Mater Sci: Mater Electron (**2017**) 28: 16788. Propiedades estructurales, ópticas y multiferroicas de YMnO₃ puro y modificado con Dy.
- [50] A.F. Lima, M.V. Lalic, Optical absorption spectrum and electronic structure of multiferroic hexagonal YMnO₃ compound, Optical Materials, Volume 64, **2017**, Pages 406-412, ISSN 0925-3467.
- [51] Q. Yang, Z. Zhou, NX Sun, M. Liu, Perspectivas de control de voltaje para el sesgo de intercambio magnético en heteroestructuras multiferroicas. Phys. Letón. A 381 , 1213–1222 (**2017**).

[52] Baláž, P. (2008). Mechanochemistry and nanoscience. In Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering (pp. 1-102). Springer, Berlin, Heidelberg.

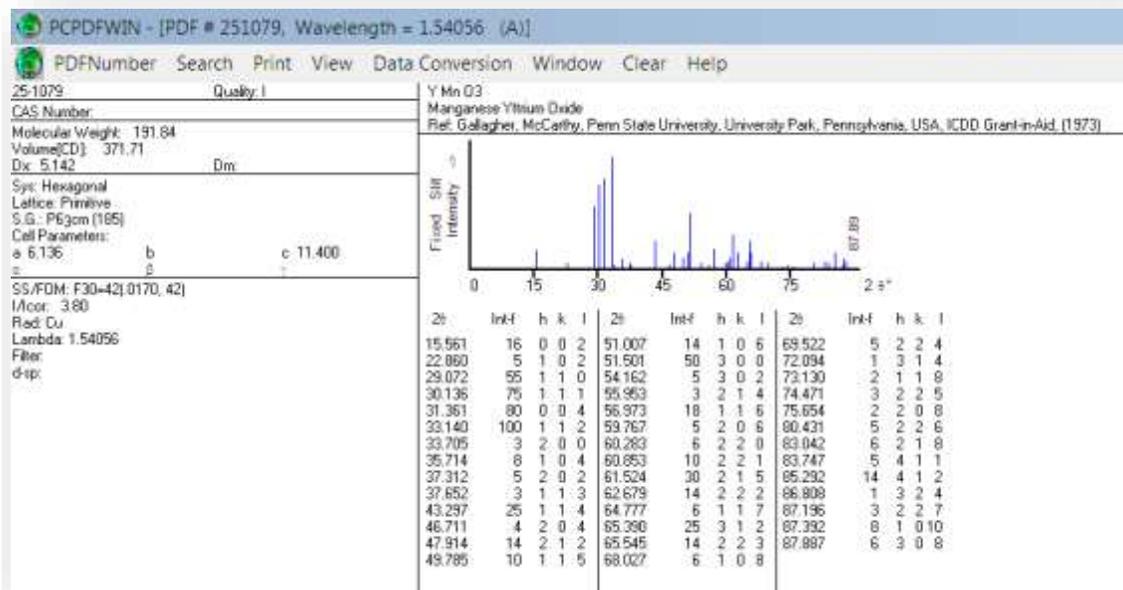
[53] Jenny Nelson. Polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells. October **2011** | Vol. 14 | Num. 10. ISSN:1369 7021

[54] Shannon. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides." Acta Crystallographica Section A, volume 32, number 5, **1976**, pp. 751–767.

Apêndice A. Fichas Cristalográficas. Óxido de hierro e itrio ->89-2609



Óxido de hierro e itrio ->25-1079



- El presente trabajo se realizó en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) en la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM.
- Los resultados del presente trabajo fueron presentados en el 9° Encuentro de Química Inorgánica EQI, celebrado en Orizaba Veracruz en la Universidad Veracruzana en su 75 aniversario, los días 25-28 de junio del 2019.